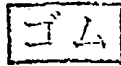
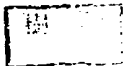


98.2.16



入力済

世界知的所有権機関  
国際事務局



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |  |  |
|---|--|--|
| (51) 国際特許分類<br>C09J 127/12, B32B 27/00, C08J 5/12   | A1   | (11) 国際公開番号<br>WO98/55557<br><br>(43) 国際公開日<br>1998年12月10日(10.12.98) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP98/02469<br><br>(22) 国際出願日<br>1998年6月4日(04.06.98)<br><br>(30) 優先権データ<br>特許平9/149699<br>1997年6月6日(06.06.97)<br>JP<br><br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>ダイキン工業株式会社<br>(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP)<br>〒550-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号<br>梅田センタービル Osaka, (JP)<br><br>(72) 発明者 ; および<br><br>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br>荒木孝之 (ARAKI, Takayuki)(JP/JP)<br>匂坂重仁 (SAGISAKA, Shigehito)(JP/JP)<br>田中義人 (TANAKA, Yoshito)(JP/JP)<br>久米川昌浩 (KUMEGAWA, Masahiro)(JP/JP)<br>〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号<br>ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)   | (74) 代理人<br>弁理士 朝日奈宗太, 外 (ASAHIINA, Sohta et al.)<br>〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル<br>Osaka, (JP)<br><br>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |  |
| (54) Title: FLUORO-CHEMICAL ADHESIVE AND ADHESIVE FILM AND LAMINATE MADE BY USING THE SAME<br><br>(54) 発明の名称 含フッ素接着剤ならびにそれを用いた接着性フィルムおよび積層体<br><br>(57) Abstract<br>A fluorochemical adhesive comprising a functional fluoroethylene polymer (A) which is obtained by copolymerizing (a) 0.05 to 30 mol % at least one fluoroethylene monomer having at least one functional group selected among carboxyl and carboxylic salt groups with (b) 70 to 99.95 mol % at least one fluoroethylene monomer copolymerizable with the ingredient (a) and not containing any of the functional groups, and which has a crystalline melting point or glass transition point of 270 °C or lower; and adhesive film and laminate made by using the same. The adhesive retains chemical resistance, solvent resistance, weatherability, and unsusceptibility to fouling and tenaciously adheres directly to substrates, in particular, metals, glasses, resins, etc.<br><br><div style="text-align: center;"> <p>ダイキン</p> <p>特許第 127-12</p> <p>カルボニル含有含有フッ素</p> </div> |  |  |

(57)要約

(a) カルボキシル基、カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と(b)該(a)成分と共重合可能な前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してえられる重合体であって、結晶融点またはガラス転移点が270℃以下である官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)からなる含フッ素接着剤。耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性を維持し、とくに金属、ガラス、樹脂などの基材に対して直接、強固な接着性を与える含フッ素接着剤ならびにそれからなる接着性フィルムおよび積層体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |    |           |    |          |    |            |
|----|--------------|----|-----------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア        | FI | フィンランド    | LK | スリ・ランカ   | SI | スロベニア      |
| AM | アルメニア        | FR | フランス      | LR | リベリア     | SK | スロヴァキア     |
| AT | オーストリア       | GA | ガボン       | LS | レソト      | SL | シエラ・レオネ    |
| AU | オーストラリア      | GB | 英国        | LT | リトアニア    | SN | セネガル       |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GD | グレナダ      | LU | ルクセンブルグ  | SZ | スワジランド     |
| BB | バハマ          | GE | グルジア      | LV | ラトヴィア    | TD | チャド        |
| BD | バングラデシュ      | CH | スイス       | MC | モナコ      | TO | トング        |
| BE | ベルギー         | CM | カメルーン     | MD | モルドヴァ    | TJ | タジキスタン     |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア       | MG | マダガスカル   | TM | トルクメニスタン   |
| BG | ブルガリア        | GW | ギニア・ビサウ   | MK | マケドニア    | TR | トルコ        |
| BJ | ベナン          | GR | ギリシャ      |    | 共和国      | TT | トリニダード・トバゴ |
| BR | ブラジル         | HR | クロアチア     | ML | マリ       | UA | ウクライナ      |
| BS | バハマ          | HU | ハンガリー     | MN | モンゴル     | UG | ウガンダ       |
| CA | カナダ          | ID | インドネシア    | MR | モーリタニア   | US | 米国         |
| CC | ココス(キリング)諸島  | IE | アイルランド    | MW | マラウイ     | UZ | ウズベキスタン    |
| CD | コンゴ(キルンディ)   | IL | イスラエル     | MX | メキシコ     | VN | ベトナム       |
| CF | 中央アフリカ       | IN | インド       | NE | ニジェール    | YU | ユーゴスラビア    |
| CG | コンゴ(ブラザール)   | IS | アイスランド    | NL | オランダ     | ZW | ジンバブエ      |
| CH | スイス          | IT | イタリア      | NO | ノルウェー    |    |            |
| CN | 中国           | JP | 日本        | NZ | ニュージーランド |    |            |
| CO | コロンビア        | KE | ケニア       | PL | ポーランド    |    |            |
| CR | コスタリカ        | KG | キルギスタン    | PT | ポルトガル    |    |            |
| CU | キューバ         | KP | 北朝鮮       | RO | ルーマニア    |    |            |
| CY | キプロス         | KR | 韓国        | RU | ロシア      |    |            |
| CZ | チェコ          | KZ | カザフスタン    | SD | スーダン     |    |            |
| DE | ドイツ          | LC | セントルシア    | SE | スウェーデン   |    |            |
| DK | デンマーク        | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール   |    |            |
| EE | エストニア        |    |           |    |          |    |            |
| EG | エジプト         |    |           |    |          |    |            |

## 明 細 書

### 含フッ素接着剤ならびにそれを用いた 接着性フィルムおよび積層体

#### 技術分野

本発明は、種々の無機材料や有機材料からなる基材に対して強固に接着しうる含フッ素接着剤に関し、特に熱熔融接着に適した含フッ素接着剤に関する。本発明は、さらにそれを用いた成形体および積層体に関する。

#### 背景技術

従来、含フッ素ポリマーは、耐熱性、耐薬品性、耐候性、表面特性（低摩擦性など）、電気絶縁性に優れているため種々の用途に用いられている。

一方含フッ素ポリマーは、一般的に機械的強度や寸法安定性が不充分であったり、価格的に高価であったりする。

そこで含フッ素ポリマーの長所を最大限に生かし、欠点を最小とするため、含フッ素ポリマーと他の無機材料との接着、有機材料との接着、積層化などの検討が種々行なわれている。

しかし、含フッ素ポリマーは本来接着力が低く、含フッ素ポリマーと他の材料（基材）とを直接接着させることは困難で、熱融着などで接着を試みても、接着強度が不充分であったり、ある程度の接着力があっても基材の種類により接着力がばらつきやすく、接着性の信頼性が不充分であることが多かった。

含フッ素ポリマーと他の材料とを接着させる方法として、

1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に荒らす方法、
2. 含フッ素ポリマーにナトリウム・エッチング、プラズマ処理、光化学的処理などの表面処理を施す方法、
3. 接着剤を用いて接着させる方法

などが主に検討されているが、前記 1、2 については、処理工程が必要となり、また、工程が複雑で生産性に劣る。また、基材の種類や形状が限定される。そもそも、接着力も不十分であり、えられた積層体の外観上の問題（着色や傷）も生じやすい。

前記 3 の接着剤の検討も種々行なわれている。一般のハイドロカーボン系の接着剤は、接着性が不十分であるとともに、それ自体の耐熱性が不十分で、一般に高温での成形や加工を必要とするフッ素ポリマーの接着加工条件には耐えられず、分解による剥離や着色などを起こす。前記接着剤を用いた積層体も接着剤層の耐熱性、耐薬品性、耐水性が不十分であるために、温度変化や、環境変化により接着力が維持できなくなり、信頼性に欠ける。

一方、官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた接着剤、接着剤組成物による接着の検討が行なわれている。

たとえば含フッ素ポリマーに無水マレイン酸やビニルトリメトキシシランなどに代表されるカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基を有するハイドロカーボン系単量体をグラフト重合した含フッ素ポリマーを接着剤に用いた報告（たとえば特開平 7-18035 号、特開平 7-25952 号、特開

平 7 - 2 5 9 5 4 号、特 開 平 7 - 1 7 3 2 3 0 号、特 開 平 7 - 1 7 3 4 4 6 号、特 開 平 7 - 1 7 3 4 4 7 号 各 公 報) や ヒ ド ロ キ シ ア ル キ ル ビ ニ ル エ ー テ ル の よ う な 官 能 基 を 含 む ハ イ ド ロ カ ー ボ ン 系 単 量 体 を テ ト ラ フ ル オ ロ エ チ レ ン や ク ロ ト リ フ ル オ ロ エ チ レ ン と 共 重 合 し た 含 フ ッ 素 共 重 合 体 と、イ ソ シ ア ナ ー ト 系 硬 化 剤 と の 接 着 性 組 成 物 を 硬 化 さ せ、塩 化 ビ ニ ル と コ ロ ナ 放 電 処 理 さ れ た E T F E と の 接 着 に 用 い た 報 告 (た と え ば 特 開 平 7 - 2 2 8 8 4 8 号 公 報) が な さ れ て い る。

これら、ハイドロカーボン系の官能基モノマーをグラフト重合または共重合した含フッ素重合体を用いた接着剤または接着剤組成物は、耐熱性が不十分でフッ素樹脂との高温での加工時や、高温での使用時では分解・発泡などが起き接着強度を低下させたり、剥離したり、着色したりする。また前記特開平 7 - 2 2 8 8 4 8 号 公 報 記 載 の 接 着 性 組 成 物 に つ い て は、フッ素樹脂にコロナ放電処理を施すことが必要とされる。

また、カルボン酸やその誘導体を含有するパーフルオロビニルエーテル化合物を、含フッ素モノマーと共重合した官能基を有する含フッ素重合体を接着剤や接着剤組成物に用いたものが報告されている。米国特許第 4 9 1 6 0 2 0 号 明 細 書 に は、カルボン酸基、それらの誘導体を有するパーフルオロビニルエーテルをテトラフルオロエチレンなどと共重合して導入した官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた積層体が記載されている。

これは、カルボン酸基などを有する前記の含フッ素重合体をエポキシ樹脂やウレタン樹脂といった接着性樹脂を介して金属やその他基材に積層したものであって、直

接金属やガラス、その他樹脂に接着したものでなく、使用時におけるエポキシ樹脂やウレタン樹脂などの耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性に問題がある。また、エポキシ樹脂やウレタン樹脂を介すると接着は可能であるが、金属やガラス、その他樹脂に直接接着させる方法は明記されていない。

そこで、本発明の目的は、前記従来の問題点を解決し、フッ素ポリマーの有する優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性などの特性を維持したまま、さらに金属やガラス、樹脂などの基材に対して直接強固な接着性を与えうる含フッ素接着剤、それを用いた接着性フィルム、および積層体を提供することにある。さらに、本発明の目的は、特に加熱溶融接着工程によって前記基材と強固に接着しうる含フッ素接着剤およびそれらからなる積層体を提供することにある。

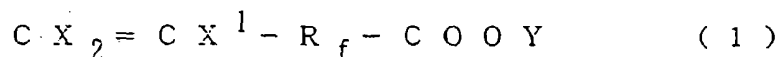
#### 発明の開示

本発明は、(a) カルボキシル基、カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b) 該(a)成分と共重合可能な前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体70～99.95モル%

とを共重合してえられる含フッ素エチレン性重合体であって、結晶融点またはガラス転移点が270℃以下である官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)からなる含フッ素接着剤に関する。

前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) は、式 (1) :



(式中、X および  $X^1$  は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、Y は水素原子、 $NH_4$ 、もしくは I、II、III、IVa、VIII 族元素から選ばれる金属原子、 $R_f$  は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基、炭素数 1 ~ 40 の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす) で示される少なくとも 1 種の単量体であるのが好ましい。

また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) が、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン 40 ~ 80 モル% とエチレン 20 ~ 60 モル% とこれらの単量体と共重合可能な他の単量体 0 ~ 15 モル% との単量体混合物であるのが好ましい。

また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) がフッ化ビニリデンであるのが好ましい。

また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) が、フッ化ビニリデン 70 ~ 99 モル% とテトラフルオロエチレン 1 ~ 30 モル% との単量体混合物、フッ化ビニリデン 50 ~ 99 モル% とテトラフルオロエチレン 0 ~ 30 モル% とクロロトリフルオロエチレン 1 ~ 20 モル% との単量体混合物またはフッ化ビニリデン 60 ~ 99 モル% とテトラフルオロエチレン 0 ~ 30 モル% とヘキサフルオロプロピレン 1 ~ 10 モル% との単量体混合物であるのが好ましい。

本発明は、前記含フッ素接着剤を熔融成形してえられる成形体にも関する。

また、本発明は前記含フッ素接着剤を熔融成形してえられる含フッ素接着性フィルムに関する。

また、本発明は（A-2）前記含フッ素接着剤からなる層と

（C-1）無機材料からなる層

とからなる積層体に関する。

また、本発明は（A-3）前記含フッ素接着剤からなる層と

（D-1）有機材料からなる層

とからなる積層体に関する。

前記無機材料（C-1）が金属系材料であるのが好ましい。

前記無機材料（C-1）が非金属系無機材料であるのが好ましい。

前記無機材料（C-1）がガラス系材料であるのが好ましい。

前記有機材料（D-1）が非フッ素系ポリマーであるのが好ましい。

前記有機材料（D-1）が熱可塑性樹脂であるのが好ましい。

前記有機材料（D-1）がポリアミドであるのが好ましい。

また本発明は、前記積層体がチューブ状に成形される積層チューブにも関する。



### 図面の簡潔な説明

図 1 は、本発明の実施例 1 において剥離試験用試験片をうるために作製した積層体の作製方法を説明するための模式図である。

図 2 は、本発明の実施例 1 において作製した試験片の概略上面図である。

図 3 は、本発明の実施例 1 において剥離試験に供した試験片の概略斜視図である。

図 4 は、本発明の実施例 3 において剥離試験用の試験片をうるために作製した積層体の概略斜視図である。

図 5 は、本発明の実施例 3 においてえられた剥離試験用試験片の概略断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の含フッ素接着剤で用いられる含フッ素エチレン性重合体 (A) は、カルボキシル基、カルボン酸塩を有し、結晶融点またはガラス転移点が  $270^{\circ}\text{C}$  以下の含フッ素エチレン性重合体であり、詳しくは

(a) カルボキシル基、カルボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも 1 種の単量体 0.05 ~ 30 モル%と

(b) 該 (a) 成分と共重合可能な前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも 1 種の単量体 70 ~ 99.95 モル%

とを共重合してえられる含フッ素エチレン性重合体であって、結晶融点またはガラス転移点が  $270^{\circ}\text{C}$  以下の含フッ素エチレン性重合体である。

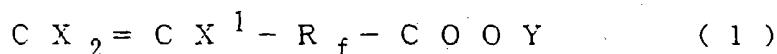
本発明者らは、前記含フッ素エチレン性重合体（A）が、フッ素樹脂を用いるときによく行なわれている表面処理や接着性樹脂の被覆などを行なわなくとも、金属や合成樹脂、その他の材料に対し、驚くべき強力な接着性を有すること、特に加熱熔融接着時に強力な接着力を有することを見出した。

本発明の含フッ素接着剤は前記（a）のカルボキシル基、カルボン酸塩のいずれかを有する含フッ素エチレン性単量体を用いて共重合し、含フッ素重合体にカルボキシル基またはカルボン酸塩基を導入すること、およびえられた含フッ素重合体の結晶融点またはガラス転移点が270℃以下であることが重要であり、それによって従来接着が不十分または不可能であった種々の材料に対し、表面処理や接着性樹脂の被覆などを行なわず直接優れた接着力を与える。また、これらの重合体（A）は、一般のフッ素樹脂の中でも比較的低温で成形加工でき、さらに比較的低温で熔融接着できる点で好ましく、それによって前記官能基導入による基材との接着性を最大限に発揮でき、熔融接着において基材と直接強固な接着力を与える。また比較的耐熱性の低い有機材料との積層も可能となる点で好ましい。本発明の接着剤としては結晶融点またはガラス転移点が270℃以下のものが適宜選択できるが、好ましくは250℃以下、さらに好ましくは230℃以下、特に好ましくは200℃以下のものであり、上記と同様に他材との接着性、積層加工性をより効果的に利用できる。

また、本発明の含フッ素接着剤に用いる、前記カルボキシル基、カルボン酸塩基を有する含フッ素エチレン性

重合体 (A) は、それ自体、含フッ素ポリマーがもつ耐薬品性、耐候性、防汚性、非粘着性などの優れた特性を維持することができ、接着後の積層体に含フッ素ポリマーが有するこのような優れた特徴を低下させずに与える。

本発明の接着剤で用いるカルボキシル基、カルボン酸塩を有する含フッ素エチレン性重合体 (A) としては、具体的には、(a) 前記式 (1) :



(X、X<sup>1</sup>は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、Yは水素原子、NH<sub>4</sub>もしくはI、II、III、IVa、VIII類元素から選ばれる金属原子、R<sub>f</sub>は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b) 該(a)成分と共重合可能な前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種70～99.95モル%

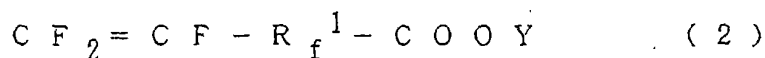
とを共重合してえられる含フッ素エチレン性重合体であって、結晶融点またはガラス転移点が270℃以下の含フッ素エチレン性重合体などがあげられる。

本発明の接着剤で用いる含フッ素重合体は、前記式(1)で示されるように-COOYで表わされる官能基、つまりカルボキシル基とそのアンモニウム塩、アミン塩、金属塩などを有する。より具体的には-COOH、-COONH<sub>4</sub>、-COONa、-COOK、-COOLi、-COOZn、

-COOA1、-COOMg、-COOCaなどが好ましくあげられる。

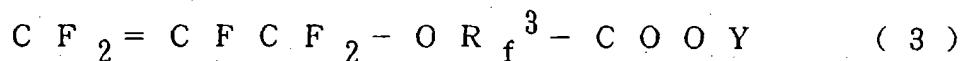
さらに本発明の含フッ素重合体は、最終的に上記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)と含フッ素エチレン性単量体(b)とからなる単量体を共重合してできた構造であれば、製造する方法は問わない。たとえば、上記(a)と官能基の異なる、官能基含有含フッ素エチレン性単量体と(b)とを共重合し、本発明と異なる官能基を有する含フッ素重合体をえた後、高分子反応などにより本発明の官能基を有する、本発明の官能基含有含フッ素重合体をうることもできる。具体的には、たとえば本発明の官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の官能基をカルボキシルエステル基(-COOR、R:炭化水素基など)にかえた含フッ素エチレン性単量体を用いて、含フッ素単量体(b)と共重合を行なった後、加水分解によってカルボキシル基またはカルボン酸塩を有する本発明の重合体に変換することもできる。また、本発明のカルボン酸塩を有する含フッ素重合体をうるために、本発明のカルボキシル基含有含フッ素重合体と、その塩に対応する金属水酸化物などの金属化合物や、アンモニアなどを作用させることもできる。また、カルボン酸塩を有する含フッ素重合体に酸(無機酸など)を作用させてカルボキシル基を有する含フッ素重合体をうることもできる。

前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a)はより具体的には式(2)：

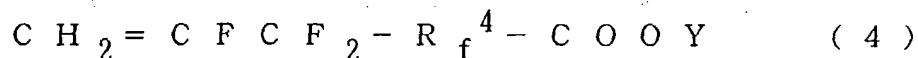


[式中、Yは式(1)と同じ、 $R_f^1$ は炭素数1~40の

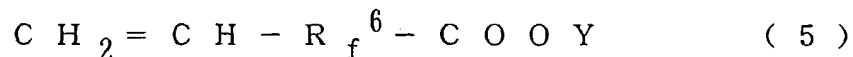
2 価の含フッ素アルキレン基または  $-OR_f^2$  ( $R_f^2$  は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基) を表わす]、式 (3) :



[式中、Y は式 (1) と同じ、 $-R_f^3$  は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 39 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式 (4) :



[式中、Y は式 (1) と同じ、 $-R_f^4$  は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基、または  $-OR_f^5$  ( $R_f^5$  は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 39 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基) を表わす] または式 (5) :

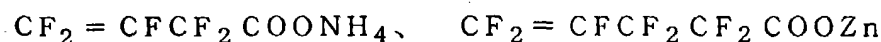
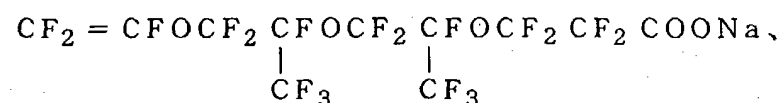
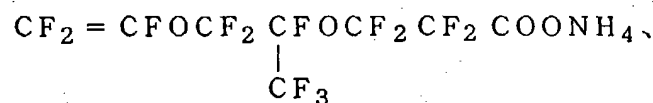
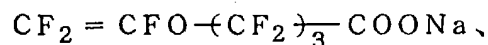
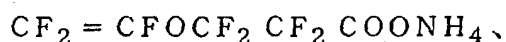
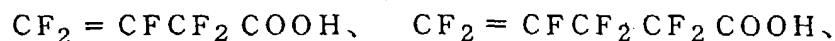
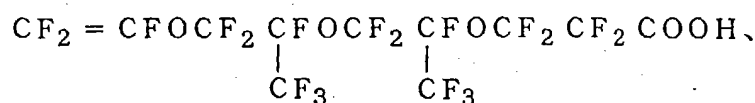
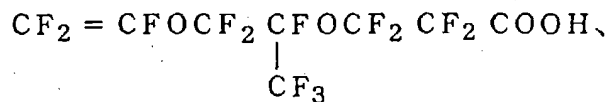
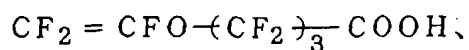
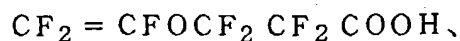


[式中、Y は式 (1) と同じ、 $R_f^6$  は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基] で示されるものなどがあげられる。

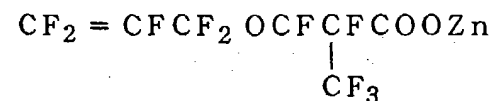
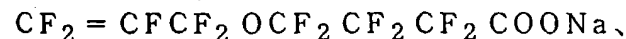
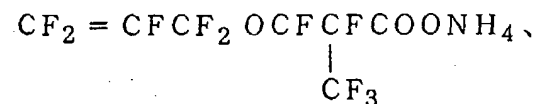
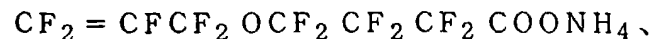
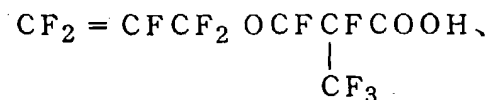
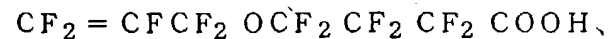
式 (2) および式 (3) ~ 式 (5) の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体が、含フッ素エチレン性単量体 (b) との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

これらのなかでも、他の含フッ素エチレン性単量体との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式 (2)、式 (4) の化合物が好ましく、とくに式 (4) の化合物が好ましい。

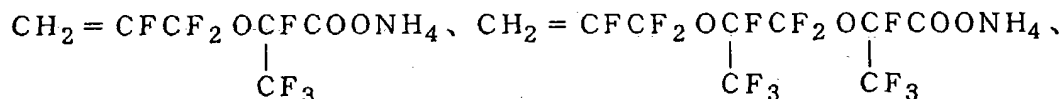
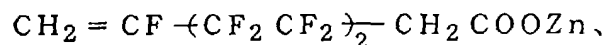
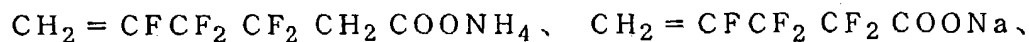
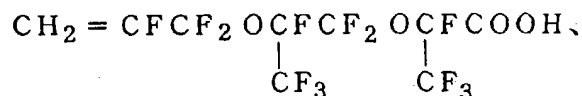
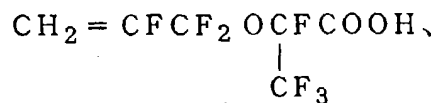
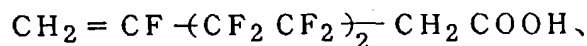
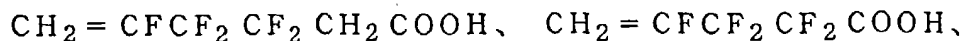
式(2)で示される官能基を有する含フッ素エチレン性単量体としてはさらに詳しくは



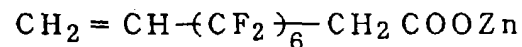
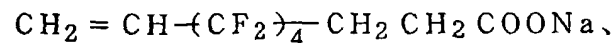
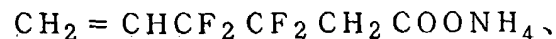
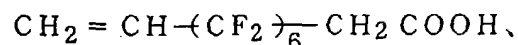
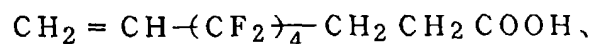
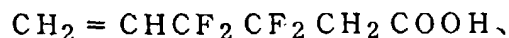
などが例示される。式(3)で示される官能基を有する含フッ素エチレン性単量体としては、



などが例示される。式（４）で示される官能基を有する含フッ素エチレン性単量体としては、



などが例示される。式（５）で示される官能基を有する含フッ素エチレン性単量体としては、

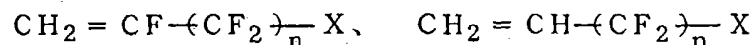


などが例示される。

本発明の接着剤に用いられる含フッ素重合体において、前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体（a）は、（a）と共重合可能な前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b）と共重合される。

それによって、本発明の接着剤自体が、含フッ素ポリマー特有の優れた耐熱性、耐薬品性、耐候性、耐水性、電気絶縁性を有することができ、またそれを用いた積層体全体に前記と同様の優れた特性を与えることができる。また、官能基を含まない一般の含フッ素ポリマーとの接着性も良好なものとなりうる。

含フッ素エチレン性単量体（b）とは、本質的に前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体であり、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、



（式中、Xはいずれも水素原子、塩素原子またはフッ素原子、nはいずれも1～5の整数）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類などがあげられる。

本発明の接着剤は、前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体（a）と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b）を必須成分とし、さらにフッ素を有さないエチレン性単量体を任意成分として共重合したものを用いることができる。

フッ素を有さないエチレン性単量体は、耐熱性や耐薬品性などを低下させないためにも炭素数5以下のエチレ



ン性単量体から選ばれるものが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。

本発明の含フッ素接着剤に用いられる前記官能基を有する含フッ素エチレン性重合体(A)中の官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の含有率は、重合体中の単量体の全量の0.05~30モル%である。

官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の含有率は、接着される基材の種類、形状、接着の目的、用途、必要とされる接着力、接着剤の形態と接着方法などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは0.05~20モル%、とくに好ましくは0.1~10モル%である。

官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の含有率が0.05モル%未満であると他の基材との接着性が充分えられにくく、薬品の浸透や温度変化などによる剥離などをおこしやすい。また、30モル%を超えると耐熱性を低下させ、高温での加工時の接着不良や着色や発泡、高温での使用時の分解による、剥離や着色・発泡、溶出などを起こしやすい。

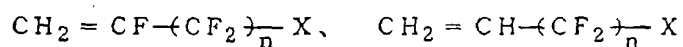
本発明の含フッ素接着剤においては、含フッ素エチレン性単量体(b)の種類、組合せ、組成比などを選ぶことによって重合体の結晶融点またはガラス転移点を270℃以下に調整することができ、またさらに樹脂状のもの、エラストマー状のものどちらにもなりうる。接着の目的や用途、積層体の目的や用途に応じて、接着剤の性状は適宜選択できる。

本発明の含フッ素接着剤において、用いられる前記官能基を有する含フッ素エチレン性重合体(A)の好まし

い具体例としては、

(I) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体の全量に対し 0.05 ~ 30 モル% 含み、さらに単量体 (a) を除いた単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン 30 ~ 90 モル%、エチレン 10 ~ 70 モル%、その他の共重合可能な単量体 0 ~ 40 モル% との共重合体 (I)。たとえば前記官能基を有するエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (反応性 E T F E) または前記官能基を有するエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (反応性 E C T F E) などがあげられる。

なお、反応性 E T F E または反応性 E C T F E をうるために用いられるその他の共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、



(式中、X は H、Cl または F、n は 1 ~ 5 の整数を表わす)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類などがあげられる。

これら例示の官能基含有含フッ素エチレン性重合体は、とくに耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性に優れている点で好ましい。また前記例示の官能基を含まない含フッ素ポリマー (E T F E や E C T F E) は、前記と同様な優れた特性をもつ反面、他の材料との接着性が低い材料であり、接着性の改良や、他材との積層化が求められている。この点からも前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体は、好ましいものである。

さらに好ましくは、(I-1) 前記官能基を有する含

フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体全量に対し、0.05 ~ 30 モル% 含み、さらに単量体 (a) を除く単量体全量に対してテトラフルオロエチレン単位 62 ~ 80 モル%、エチレン 20 ~ 38 モル%、その他の単量体 0 ~ 10 モル% からなる共重合体、

(I-2) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体全量に対し、0.05 ~ 30 モル% 含み、さらに単量体 (a) を除く単量体全量に対してテトラフルオロエチレン 30 ~ 80 モル%、エチレン 10 ~ 60 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 10 ~ 30 モル%、その他の単量体 0 ~ 10 モル% からなる共重合体が、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体の優れた性能を維持し、融点的にも比較的低くすることができ、他材との接着性を最大に発揮できる点で好ましい。

また、本発明の含フッ素接着剤を構成する官能基含有含フッ素共重合体 (A) としては、

(II) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a) 0.05 ~ 30 モル% とフッ化ビニリデン 70 ~ 99.95 モル% の共重合体 (II) (いわゆる前記官能基を有するポリフッ化ビニリデン (反応性 PVdF))、

(III) 単量体の全量に対して 0.05 ~ 30 モル% の前記 (a) と、

該 (a) を除く単量体の全量に対して、フッ化ビニリデン 50 ~ 99 モル%、テトラフルオロエチレン 1 ~ 30 モル% である単量体混合物、

該 (a) を除く単量体の全量に対して、フッ化ビニリデン 60 ~ 99 モル%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 モル%、クロロトリフルオロエチレン 1 ~ 20 モル% で

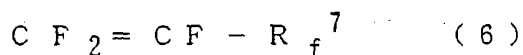
ある単量体混合物、または

該 (a) を除く単量体の全量に対して、フッ化ビニリデン 60 ~ 99 モル %、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 モル % およびヘキサフルオロプロピレン 1 ~ 10 モル % である単量体混合物との共重合体 (III) (反応性 V d F 系共重合体)、

(IV) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体全量に対し、0.05 ~ 30 モル % 含み、さらに単量体 (a) を除く単量体全量に対して、フッ化ビニリデン 15 ~ 60 モル %、テトラフルオロエチレン 35 ~ 80 モル %、ヘキサフルオロプロピレン 5 ~ 30 モル % からなる共重合体なども好ましい具体例である。

これら (II)、(III) または (IV) のフッ化ビニリデンを主成分とする含フッ素重合体は耐候性などに優れ、さらに低温での成形や加工が可能であったり、また溶剤に可溶であったりするため、それほど耐熱性を有さない有機材料などとの積層化も可能となり、好ましい対象である。

また、(V) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体全量に対し、0.05 ~ 30 モル % 含み、さらに単量体 (a) を除く単量体が、テトラフルオロエチレンと式 (6)



[ $\text{R}_f^7$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{OR}_f^8$  ( $\text{R}_f^8$  は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) から選ばれる] で示される単量体からなる重合体のうち結晶融点またはガラス転移点が 270 °C 以下の重合体、さらに具体的には、

(V-1) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体

(a) を単量体全量に対し、0.05～30モル%含み、さらに単量体(a)を除く単量体が、テトラフルオロエチレン75～95モル%、上記式(6)で示される単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体5～25モル%からなる共重合体があげられる。これらは、パーフルオロ系共重合体でもあり、含フッ素ポリマーの中でも耐熱性、耐薬品性、撥水性、非粘着性、電気絶縁性などに最も優れている。

また、本発明のエラストマー状の含フッ素接着剤を構成する官能基含有含フッ素共重合体(A)の具体例としては、

(VI) 前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a)が単量体の全量に対して0.05～30モル%、該(a)を除く単量体の全量に対してフッ化ビニリデンが40～90モル%、テトラフルオロエチレン0～30モル%、ヘキサフルオロプロペンが10～50モル%の共重合体(VI)、

(VII) 前記(a)が単量体の全量に対して0.05～30モル%、該(a)を除く単量体の全量に対してテトラフルオロエチレンが40～70モル%、プロピレン30～60モル%、これらと共重合可能な成分(たとえばフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロビニルエーテル類など)0～20モル%との共重合体(VII)、

(VIII) テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、前記(a)が単量体の全量に対して0.05～30モル%、該(a)を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン40

～ 85 モル %、パーフルオロビニルエーテル類 15 ～ 60 モル % の共重合体 (VIII) などがあげられる。

本発明の含フッ素接着剤を構成する官能基含有含フッ素共重合体 (A) は、前述の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a) と、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) を周知の重合方法で共重合することによってうることができる。その中でも主としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

上記 (a) と官能基の異なる、官能基含有含フッ素エチレン性単量体と (b) とを共重合し、本発明と異なる官能基を有する含フッ素重合体をえた後、高分子反応などにより本発明の官能基を有する、本発明の官能基含有含フッ素重合体をうることもできる。具体的には、たとえば本発明の官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) の官能基をカルボキシルエステル基 ( $-COOR$ 、 $R$  : 炭化水素基など) にかえた含フッ素エチレン性単量体を用いて、含フッ素単量体 (b) と共重合体を行なった後、加水分解によってカルボキシル基またはカルボン酸塩を有する本発明の重合体に変換することもできる。また、

本発明のカルボン酸塩を有する含フッ素重合体をうるために、本発明のカルボキシル基含有含フッ素重合体と、その塩に対応する金属水酸化物などの金属化合物や、アンモニアなどを作用させることもできるし、逆に、カルボン酸塩を有する含フッ素重合体に酸（無機酸など）を作用してカルボキシル基を有する含フッ素重合体をうることもできる。

本発明の含フッ素接着剤は、それ自体が有する接着性と耐熱性や耐薬品性などを損なわないため、単独で接着に用いることが好ましいが、目的や用途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、あるいはカーボンなどの種々の充填剤を配合できる。また、充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他任意の添加剤を混合できる。添加剤以外にまた他のフッ素樹脂や熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの樹脂、合成ゴムなどを配合することもでき、機械特性の改善、耐候性の改善、意匠性の付与、静電防止、成形性改善などが可能となる。

本発明の含フッ素接着剤は、粉体やペレット、あらかじめ成形されたフィルムやシート、成形品、または水性分散体、有機溶剤可溶体または有機溶剤分散体など種々の形態で用いることができる。

これら種々の形状に加工された含フッ素接着剤をその他の基材と接触させ、たとえば加熱・加圧状態などに保つような操作を行なうことによってふたつの基材の良好な接着状態が形成される。本発明の含フッ素接着剤は特に加熱溶融状態で他の基材と接触させることによってより強固な接着力をうることができる。

本発明の樹脂状の含フッ素接着剤は熔融成形が可能でありかつ熔融成形性が良好であるため、それ自身を成形材料として用いて、射出成形、押出成形、共押出成形、インフレーション成形、コーティング、金型などを用いるインサート成形などの従来公知の成形方法により、成形物を製造できる。また共押出成形により直接フィルム、シート、チューブ、ホースなどの形状の積層体を製造することもできる。また、フィルムやシートを製造し、このフィルムやシートを他の基材と積層して積層体を製造できる。

また、本発明のエラストマー状の含フッ素接着剤のばあいには加硫剤を混合して、加硫接着させることも可能である。加硫方法としては通常のフッ素ゴムの加硫方法である有機過酸化物加硫、ポリオール加硫、アミン加硫が採用可能である。たとえば、有機過酸化物加硫に際しては、加硫部位を導入する目的でフッ素ゴムに臭素またはヨウ素を含有するモノマーを共重合させたり、重合に際してヨウ素を含有する連鎖移動剤を用いてもよいし、また、臭素またはヨウ素を加硫部位としなくても、有機第四級アンモニウム塩や有機第四級ホスホニウム塩などの有機オニウム化合物、アミン、イミンなどの含窒素有機化合物、ホスフィン、ホスファイトなどの有機リン化合物のような有機塩基を加硫促進剤として用いてもよい。臭素またはヨウ素を加硫部位として導入するばあいには、加硫助剤として不飽和多官能性化合物が用いられる。また、有機塩基を加硫促進剤として用いるばあいには、受酸剤として2価の金属の酸化物または水酸化物が用いられる。



有機過酸化物としてはベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテートなどが用いられる。不飽和多官能性化合物としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリブタジエンなどが用いられる。

有機塩基としては、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムブロマイド、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、p-トルエンスルホン酸1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ピリジン、トリブチルアミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスファイトなどが用いられる。

また、加硫剤としてポリヒドロキシ化合物を用いるポリオール加硫のばあいには、加硫促進剤として有機オニウム化合物、受酸剤として2価の金属の酸化物や水酸化

物が用いられる。ポリヒドロキシ化合物としては、フッ素ゴムのポリオール加硫に用いられる公知の化合物はすべて使用可能であり、中でも、ビスフェノール A F、ビスフェノール A、ヒドロキノンなどの芳香族ポリヒドロキシ化合物が好ましく用いられる。

有機オニウム化合物としては、フッ素ゴムのポリオール加硫に用いられる公知の化合物はすべて使用可能であり、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライドなどの第四級ホスホニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロマイド、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩などが用いられる。

また、加硫剤としてポリアミン化合物を用いるアミン加硫のばあいには受酸剤として2価の金属の酸化物や水酸化物が用いられる。ポリアミン化合物としては、フッ素ゴムのアミン加硫に用いられる公知の化合物はすべて使用可能であり、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンジカルバメート、ジシンナミリデンヘキサメチレンジアミンなどが用いられる。また、受酸剤としては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物または水酸化物が用いられる。

こうしてえられたエラストマー状の含フッ素接着剤は押出し、共押出し、カレンダー、コーティング、金型などを用いるインサート成形などの従来公知の方法により他の有機または無機材料に接着、または積層させることが可能である。それらの方法により、たとえば、本発明

のエラストマー状接着剤と他のポリマーとの2層の積層フィルム、本発明のエラストマー状接着剤を接着層として両面に他のポリマーを積層させた3層以上の積層体、本発明のエラストマー状接着剤を被覆させた金属、ガラスやセラミックスなどの無機材料、本発明のエラストマー状接着剤を接着層とし他のポリマーを被覆させた金属、ガラスやセラミックスなどの無機材料などがえられる。

以上にあげた本発明の種々の含フッ素接着剤は、粉体の表面処理や塗料としても使用可能である。

たとえば、本発明の含フッ素接着剤を粉体や、水性分散体、有機溶剤分散体、また有機溶剤可溶体とすることによって、塗料用の組成物とすることができ、接着剤に用いるポリマーがもつ種々の基材との接着性を利用し、含フッ素塗料用のプライマーとして用いることができる。

本発明は、前記含フッ素接着剤を用いて成形してなる含フッ素接着性フィルム（以下、「接着性フィルム」ともいう）にも関する。

複合材料の開発、接着作業の合理化、自動化、公害防止の観点から、ホットメルト接着剤は進歩してきたが、一般のホットメルト接着剤はアプリケーションの使用が必要条件となる。これに対し、フィルム状接着剤は、アプリケーションを必要とせず基材の上にまたは間に挟み込み熱圧着することにより接着でき、工程的にも有利である。また、基材の全面に均一な接着層を形成するため、接着むらのない均一な接着力がえられ、相溶性のないまたはわるい基材にも対応できる。さらに、種々の形状にカットして使用でき、作業ロスが少なく作業環境もよく、コスト的にも有利である。

本発明の接着性フィルムは以上の利点を同様に有しているものである。

本発明の接着性フィルムは、

(a) カルボキシル基、カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b) 該(a)成分と共重合可能な含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体70～99.95モル%

とを共重合してえられる含フッ素重合体であって結晶融点またはガラス転移点が270℃以下の含フッ素エチレン性重合体を成形してなる含フッ素接着性フィルムであり、表面処理や一般の接着剤の使用を行なわなくとも、比較的低温での熔融接着などで他の種々の基材と直接強固に接着させることができ、それによって基材にフッ素ポリマーの優れた特性を与えうる。

前述した含フッ素接着剤のなかから、用途や目的、フィルム製造工程、接着方法に応じて種々の接着剤を用いた接着性フィルムの製造が可能であるが、接着性フィルム自体が耐熱性、耐薬品性、機械特性、非粘着性などを有すること、熔融成形などに代表される効率的なフィルム成形が可能であり、一般のフッ素樹脂の中でも比較的低温で良好な成形性をもち、薄膜化や均一化が可能であること、また種々の熱圧着法により比較的低温を熔融し、種々の基材に強固に、きれいに接着させることができることなどの理由で、前記共重合体(I)～(V)のいずれかからなる含フッ素接着剤を用いて熔融成形した含フッ素接着性フィルムが好ましい。

本発明の含フッ素接着性フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、とくに限定されないが、10～3000  $\mu\text{m}$ のものが用いられ、好ましくは20～500  $\mu\text{m}$ 、とくに好ましくは40～300  $\mu\text{m}$ である。

薄すぎるフィルムは、特殊な製造方法が必要であったり、接着操作を行なうときの取扱いが困難でしわや破損、外観不良が起こりやすく、また接着強度、機械的強度、耐薬品性、耐候性の点でも不十分となるばあいがある。厚すぎるフィルムはコスト、接合して一体化するときの作業性の点で不利となる。

さらに本発明は、

(A-1) 前記含フッ素接着剤からなる層と

(B-1) 側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層とを積層してなる含フッ素接着性積層フィルム（以下、「接着性積層フィルム」ともいう）に関する。

つまり、一面は、カルボキシル基またはカルボン酸塩を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層により他の基材との接着性を有し、もう一方の面は、一般の含フッ素ポリマーからなる層で、含フッ素接着剤の面を基材に接触させ、熱圧着などの操作により接着させることにより、含フッ素ポリマーの優れた耐薬品性、耐候性、耐汚染性、非粘着性、低摩擦性、電気特性などの優れた特性を基材または基材を含めた積層体に与える。

本発明の(A-1)、(B-1)を積層してなる接着性積層フィルムにおいて、側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体(B-1)は、具体的にはPTFE、PFA、FEP、ETFE、ECTFE、PVdF、フ

ッ化ビニリデン系共重合体などから選ぶことができるが、本発明の接着剤積層フィルムの良い成形性や接着加工性を(A-1)、(B-1)とを積層する時点で、あるいは他の材料と接着させる場面で維持、利用するためにも、(B-1)も結晶融点またはガラス転移点が270℃以下の含フッ素重合体から選ばれるのが好ましい。それによって前述の含フッ素ポリマーの優れた特性を、基材、基材を含めた積層物に与えることができ、好ましい。

本発明の2層からなる接着性積層フィルムは目的、用途、加工方法などにより種々選択できるが、2層の各層は、互いに接着性、相溶性の良好な組合せが好ましい。

具体的には、2層のうち接着性を有する層(A-1)は、含フッ素重合体からなる層(B-1)と同等のモノマー構成、組成に、接着性を付与する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a)を共重合してえられる重合体から選択されることが好ましい。

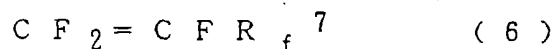
さらに具体的には、

- i) (A-1) 前記共重合体(I) (反応性ETFE) からなる接着剤からなる層と  
(B-1) ETFEからなる層とを積層してなる含フッ素接着性積層フィルムが、優れた耐熱性、耐薬品性、機械的性質などに加え、熔融成形加工性に優れている点で好ましく、また、
- ii) (A-1) 前記共重合体(II)、(III) (反応性PVdF) または(IV) からなる接着剤からなる層と  
(B-1) PVdF、フッ化ビニリデン系共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体からなる層とを積層してえられる含フッ

素接着性積層フィルムが、耐候性、成形加工性に優れている点で好ましい。

iii) (A-1) 前記重合体 (V) からなる接着剤からなる層と

(B-1) テトラフルオロエチレン単位 75 ~ 100 モル % と式 (6) :



[式中、 $\text{R}_f^7$  は  $\text{CF}_3$  または  $\text{OR}_f^8$  ( $\text{R}_f^8$  は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基である。) である。]

で示される単量体単位 0 ~ 25 モル % からなる重合体からなる層とを積層してえられる含フッ素接着性積層フィルムが、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、撥水性に特に優れている点で好ましい。

本発明の 2 層からなる接着性積層フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、特に限定されないが、2 層合わせて 20 ~ 5000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 40 ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、とくに好ましくは 50 ~ 500  $\mu\text{m}$  である。

各層の厚さは、接着剤層 (A-1) 5 ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、含フッ素ポリマー層 (B-1) 15 ~ 4995  $\mu\text{m}$  程度のものが使用でき、好ましくは接着剤層 (A-1) 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、含フッ素ポリマー層 (B-1) 30 ~ 990  $\mu\text{m}$ 、とくに好ましくは (A-1) 10 ~ 200  $\mu\text{m}$ 、(B-1) 40 ~ 490  $\mu\text{m}$  である。

本発明においては、接着性フィルムおよび接着性積層フィルムのうち少なくとも 1 つの層中に特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改

良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他を向上せしめることも可能である。

本発明の接着性フィルムは、それに用いた重合体の種類や、目的となるフィルムの形状により、熱溶解法、押出法、切削法、溶剤キャストリング、粉体、水性または有機溶剤分散体を塗装したのち連続した皮膜とし、フィルムをうる方法など種々の製法によりうることができる。

たとえば、本発明の官能基含有含フッ素重合体は比較的低温でも良好な溶解成形性を有する接着剤であり、そのため、圧縮成形、押出成形などが採用され、とくに生産性、品質面などの理由から溶解押出成形が好ましい方法である。

本発明の(A-1)と(B-1)の2層からなる接着性積層フィルムの接合一体化は、(A-1)と(B-1)のそれぞれの成形積層フィルムを重ね合わせて圧縮成形する方法、また一方の成形フィルム上に他方を塗装する方法、多層共押出成形法により、フィルム成形と同時に接合一体化を達成する方法などが採用でき、なかでも生産性や品質面で多層共押出成形法が好ましい。

本発明の接着性フィルムおよび接着性積層フィルムの他の基材との接着は、加熱などによる熱活性化によって達成され、さらには熱溶解接着が好ましい。特に本発明の含フッ素接着剤は熱溶解接着時において特に基材と強固な接着力を示すことができるものである。代表的な接着方法として熱ロール法や、熱プレス法、基材が熱可塑性樹脂のばあいたとえば共押出法であり、その他、高周波加熱法、マイクロ法、真空圧着法(真空プレスなど)、空気圧法などがあり、相手基材の種類や形状やフィルム



の状態と種類などによって適宜選択できる。

本発明の接着性フィルムおよび接着性積層フィルムは、前記のごとく種々の形状、大きさ、厚さなどにより構成され、種々の基材に対する優れた接着性と、含フッ素ポリマーのもつ優れた特性により、広範囲の用途に使用されうる。たとえば、金属製の管や棒の外装または内装保護被覆のごとき管状、平板状、屈曲板状、わん曲板状、その他適宜である。用途の具体例としては、化学プラント配管に巻きつける防食テープ、同じく罐体の底部に巻く防食テープ、船舶のデッキなどの配管の防食を目的としたテープ、その他の配管用防食テープ、看板、農業用その他の温室の屋根あるいは側壁、外装材、太陽電池の表面のような耐候性を付与する用途、また耐汚染性の優れた内装材にも適している。さらに、食品包装、薬品包装のような耐薬品性を必要とする用途にも使用できる。

また、コピー機、プリンターなどの定着ロールや加圧ロール、食品加工装置、調理機器などの非粘着性・低摩擦性を必要とする用途、プリント基板などの電気特性を必要とする用途、撥水ガラスなどの撥水性を必要とする用途、その他液晶ディスプレイなどの液晶関連材料、自動車関連材料などに使用できる。

さらに本発明は、前記含フッ素接着剤と基材とを接着してなる積層体に関する。

本発明のカルボキシル基またはカルボン酸塩を有する含フッ素重合体（A）からなる接着剤は、基材に表面処理などを行なわずとも直接種々の無機材料や有機材料などの基材と良好な接着性を有し、種々の積層体を形成することができる。

本発明の積層体の第1（以下、「積層体1」ともいう）は、

（A-2）前記カルボキシル基またはカルボン酸塩を有する含フッ素重合体（A）からなる接着剤と

（C-1）無機材料とからなる積層体である。

無機材料（C-1）としては、具体的には、金属系材料や非金属系無機材料などがあげられる。

金属系材料は金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

本発明の積層体において、用いられる金属系材料（C-1）の種類は、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブテン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなど金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられ、目的や用途により選択できる。

合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅（ブロンズ）、珪素青銅、珪素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン（Dニッケル）、ニッケル-アルミニウム（Zニッケル）、ニッケル-珪素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金などがあげられる。

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に

電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジグ、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩皮膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施してもよい。

さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

なお、接着性がより良好で、含フッ素ポリマーを積層することにより優れた機能を付与することが求められているものとして、アルミニウム系金属材料、鉄系金属材料および銅系金属材料が好ましい。

非金属系無機材料としては、結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系材料、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート（GRC）、炭素繊維強化コンクリート（CFRC）、軽量気泡発泡コンクリート（ALC）、複合ALCなどのコンクリート系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石綿スレート、ホーロー鋼板、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコ

ン、粘土類、ホウ素系、炭素系材料などがあげられる。そのなかでもガラス系材料が接着性も良好でかつ、フッ素ポリマーを積層することにより優れた機能を付与することが求められている点で好ましい。

本発明の含フッ素接着剤（A-2）と無機材料（C-1）からなる積層体1において好ましい組合せの具体例を以下に示す。

i) (A-2) 前記共重合体（I）～（V）のいずれかからなる含フッ素接着剤と

(C-1) アルミニウム系金属材料からなる積層体。

このばあい、アルミニウム系金属材料としては、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの casting 用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの（アルマイト）や、そのほか前述の表面処理を施したものをを用いることもできる。

ii) (A-2) 前記共重合体（I）～（V）のいずれかからなる含フッ素接着剤と

(C-1) 鉄系金属材料からなる積層体。

このばあい、鉄系金属材料としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、鑄鉄類などを用いることが

できる。

さらに前述と同様に、表面に他の金属をメッキしたもの、たとえば熔融亜鉛メッキ鋼板、合金化熔融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化皮膜を形成させたもの、電気的防食法を施したもの（たとえばガルバニック鋼板）などを用いることができる。

i)、ii)はそれぞれ、アルミニウム系材料や鉄系材料に耐食性、防錆性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、摺動性を与えることができ、建材、化学プラント、食品加工、調理機器、住宅設備機器、家電製品関連部品、自動車関連部品、OA関連部品など種々の用途への展開が可能である点で好ましい。

iii) (A-2) 前記共重合体 (I) または (V) からなる含フッ素接着剤と

(C-1) 銅系金属材料からなる積層体。

この積層体は吸水性も低く、銅系材料にフッ素樹脂の優れた電気特性を与え、プリント基板、電気電子部品などの電気電子関連用途への展開が可能であり好ましい対象である。

iv) (A-2) 前記共重合体 (I) ~ (V) のいずれかからなる含フッ素接着剤と

(C-1) ガラス系材料とからなる積層体。

この積層体は透明性を有し、さらにガラス表面に、撥水性、撥油性、反射防止性、低屈折率性などを与え、光学関連部品、液晶関連部品、建材用ガラス、ガラス調理

機器、自動車用ガラスなどに用いることができる。また、ガラスの破損防止の役割もはたし、照明関連機器、不燃性の防火安全ガラスなどに用いることができ、好ましい対象である。

また、本発明の含フッ素接着剤（A-2）と無機材料（C-1）からなる積層体1は、さらに接着剤側に側鎖に官能基を有さない含フッ素重合体を積層することができる。

つまり、（A-4）前記含フッ素接着剤と（B-2）側鎖に官能基を含まない含フッ素重合体と（C-2）無機材料からなる積層体であって、（A-4）が（B-2）と（C-2）との間に位置し、接着層を形成した積層体であり、無機材料に含フッ素ポリマーの優れた特性をより効果的に与えることができる。

このばあい、これら3層からなる積層体1の接着層に用いる含フッ素接着剤（A-4）は、含フッ素重合体（B-2）と同様の重合体でカルボキシル基またはカルボン酸塩を含有するものが互いの接着性の点で好ましい。たとえば  
i）（A-4）が前記共重合体（I）からなる含フッ素接着剤、

（B-2）がE T F E、

（C-2）が無機材料である積層体、

ii）（A-4）が前記共重合体（II）、（III）または（IV）からなる含フッ素接着剤、

（B-2）がP V d FまたはV d F系共重合体から選ばれる重合体、

（C-3）が無機材料である積層体、および

iii）（A-4）が前記重合体（V）からなる含フッ素接

着剤、

(B-3) がテトラフルオロエチレン 75 ~ 100  
モル%と前記式(6)で示される単量体 0 ~  
25モル%からなる重合体、

(C-3) が無機材料である積層体  
が好ましい例示である。

本発明の無機材料(C-1)との積層体において含フッ素接着剤層(A-2)や、含フッ素重合体層(B-2)に接着性やその他含フッ素ポリマーの特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他の性質を向上せしめることも可能である。

本発明の第2の積層体(以下、「積層体2」ともいう)は、

(A-3) 前記含フッ素接着剤

(D-1) 含フッ素ポリマーを除く有機材料とからなる積層体である。

つまり本発明の含フッ素接着剤(A-3)は含まれるカルボキシ基またはカルボン酸塩の効果により含フッ素ポリマー以外の有機材料においても、良好な接着性を与える。

本発明の積層体2における有機材料とは、合成樹脂、合成ゴム、合成繊維、合成皮革などの合成高分子材料、天然ゴム、天然繊維、木材、紙類、皮革類などの天然の有機物、または、それらの複合物である。

そのなかでも、非フッ素系ポリマー材料が含フッ素ポ

リマーと積層することにより、互いの欠点となる性能を補い合い、種々の用途に用いられる点で好ましい。

非フッ素系ポリマーは、たとえばポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、アクリル系、酢ビ系、ポリオレフィン、塩ビ系、ポリカーボネート、スチレン系、ポリウレタン、ABS、ポリイミド、ポリアミドイミド、PEEK、PES、ポリスルホン、PPO、ポリアラミド、ポリアセタール、ポリエーテルイミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル、セロハンなどがあげられる。

それらのなかでも①分子中にカーボネート基と反応性もしくは親和性を有する官能基または極性基とを有するポリマー材料が本発明の含フッ素接着性材料との接着性において好ましく、具体的にはヒドロキシル基、カルボキシ基、カルボン酸塩類、エステル基、カーボネート基、アミノ基、アミド基、イミド基、メルカプト基、チオレート、スルホン酸基、スルホン酸塩類、エポキシ基などの官能基を有するものが好ましい。②耐熱性の高いポリマー材料が、フッ素系以外のポリマーに比べて、フッ素樹脂の高い成形温度にも耐え、積層体全体の耐熱性を維持し、含フッ素ポリマーの優れた特性とその他のポリマー材料の特徴を合わせもった積層体をうることができる点で好ましい。③熱可塑性樹脂であることが本発明の含フッ素接着性材料との接着と成形が同時に行なうことができる点、多層での熔融成形が可能である点で好ましく、なかでも結晶融点が270℃以下、さらには230℃以下の熱可塑性樹脂が熔融接着加工時に特に優れた接



着性を示す点で好ましい。

具体的にはポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィッド、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、PEEK、PES、ポリスルホン、PPO、ポリエーテルイミド、ポリアセタールなどが好ましく、その中でも熔融成形性がよく、ポリマー自体が機械的特性に優れており、さらにフッ素樹脂と積層化することによって、これらに優れた耐薬品性、耐溶剤性、溶剤不透過性、耐候性、防汚性、光学特性（低屈折率性）を付与することが求められている点でポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどがとくに好ましい例示である。

また本発明の含フッ素接着剤（A-3）と有機材料（D-1）からなる積層体2は、さらに接着剤側に官能基を有さない含フッ素重合体を積層することができる。

つまり（A-5）前記含フッ素接着剤と（B-3）官能基を含まない含フッ素重合体（D-2）有機材料からなる積層体であって、（A-5）が（B-3）と（D-2）との間に位置し、接着層を形成した積層体であり、有機材料に含フッ素ポリマーの優れた特性をより効果的に与えうる。

このばあい、これら3層からなる積層体2の接着層に用いる含フッ素接着剤（A-5）は、外層の含フッ素重合体（B-3）と同様の重合体でカルボキシル基またはカルボン酸塩を含有するものが互いの接着性の点で好ましい。

i）（A-5）前記共重合体（I）からなる含フッ素接着剤、

（B-3）がETFE、

- (D-2) が有機材料である積層体、
- ii) (A-5) が前記共重合体 (II)、(III) または (IV) からなる含フッ素接着剤、
- (B-3) が P V d F または V d F 系共重合体から選ばれる重合体、
- (D-2) が有機材料である積層体、および
- iii) (A-5) が前記共重合体 (V) からなる含フッ素接着剤、
- (B-3) がテトラフルオロエチレン 75 ~ 100 モル % と前記式 (6) で示される単量体 0 ~ 25 モル % からなる重合体、
- (D-2) が有機材料である積層体が好ましい例示である。

本発明の含フッ素接着剤 (A-3) と有機材料 (D-1) とからなる積層体において、各層に接着性やその他の含フッ素ポリマーの特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他を向上せしめることも可能である。

本発明の積層体の製法は、含フッ素接着剤の種類形態、無機材料の種類や形状、有機材料の種類や形状によって適宜選択される。

たとえば、含フッ素接着剤を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、無機または有機材料と重ね合わせ前記したような加熱による熱活性化によって積層する方法、また、無機材料や有機材料の上に、含フッ素接着剤を水

性または有機溶剤分散体、有機溶剤可溶体、粉体などの形態とし、塗布し、加熱などによる熱活性化させる方法、インサート成形法、また本発明の含フッ素接着剤と溶融成形可能な熱可塑性ポリマーとを積層するばあいは、共押出法などが採用できる。

これらの方法により本発明の積層体はホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガasket、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器などの形状に成形できる。

ところで、ポリアミドは高強度、高靱性、加工性に優れホース、チューブ、パイプなどに広く用いられている。一方、一般に耐油性にも優れているがアルコール系の溶剤に対して弱く、特に低級アルコールを含むガソリンを用いたばあいの耐油性（耐ガソホル性）がわるくなり、体積膨潤や燃料透過が大きくなり強度低下などの材料劣化を起こす。

したがってポリアミドとフッ素ポリマーとを積層し、耐ガソホル性を改善し、燃料配管用チューブとして利用することが求められ、従来より種々の検討が行なわれている。たとえば、ポリアミドとE T F Eの積層チューブを共押出法などによりうるため、接着層としてポリアミドとE T F Eからなる組成物を接着層として使用したものがあるが（特開平5-193082号公報、特開平9-131833号公報など）、これらの接着層材料は、ポリアミドとE T F Eとの組成物であって、それ自体、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性などが不充分である。また、ポリアミドと接着層との接着は反応などで接着しているわけではなくアンカー効果によるものであり、接着層組成

物のモルホロジーに作用されやすく、押出成形条件、使用温度などの環境変化により接着力にばらつきが出やすい。

本発明の含フッ素接着剤は、ポリアミドとも特に強固に接着し、上記の問題を改善した積層体を提供することができるものである。

したがって、ポリアミドと本発明の含フッ素接着剤からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブは、燃料配管用、薬液用チューブとして効果的に利用できる。

ポリアミドを用いた積層チューブとして好ましい具体例としては、

i) (A-5) 前記重合体 (I) の含フッ素接着性材料からなる層および

(D-2) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって、(A-5) が内層を形成していることを特徴とする積層チューブ

ii) (A-5) 前記共重合体 (I) の含フッ素接着性材料からなる層、

(B-3) E T F E からなる層および

(D-2) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって、E T F E (B-3) が最内層を形成していることを特徴とする積層チューブ。

iii) (A-5) 前記共重合体 (II) の含フッ素接着性材料からなる層および

(D-2) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって、(A-5)が内層を形成していることを特徴とする積層チューブ。

iv) (A-5) 前記共重合体(II)の含フッ素接着性材料からなる層

(B-3) P V d FまたはV d F系共重合体からなる層および

(D-2) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって、P V d FまたはV d F系共重合体(B-3)が最内層を形成していることを特徴とする積層チューブ。

v) (D-2) ポリアミドからなる層、

(A-5) 前記共重合体(I)または(II)の含フッ素接着性材料からなる層および

(D-2) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって(A-5)がポリアミド(D-2)2層の中間層に位置することを特徴とする積層チューブなどがあげられる。

これらの積層体の各層の目的の特性を損なわない範囲で、前述と同様な充填剤、補強剤、添加剤を添加できる。特に燃料配管や薬液チューブに用いるばあい、内層の含フッ素重合体の層((A-5)または(B-3))においては導電性を付与する充填剤を添加することが好ましい。

本発明のチューブ状積層体は種々の後加工により必要な形状にすることができる。例えばコネクターなどの必要な部品を付け加えたり、曲げ加工により、L字、U字

の形状としたり、コルゲート管の形状としたりできる。

本発明の積層体2の製法は、含フッ素接着剤の種類や形態、有機材料の種類や形状によって適宜選択される。

たとえば、含フッ素接着性材料を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、有機材料と重ね合わせ前記したような加熱による熱活性化によって積層する方法、また、有機材料の上に、含フッ素接着性材料を水性または有機溶剤分散体、有機溶剤可溶体、粉体などの塗料の形態とし、塗布し、加熱などによる熱活性化させる方法、インサート成形法、または本発明の含フッ素接着性材料と溶融成形可能な熱可塑性ポリマーとを積層するばあいには、共押出法などが採用できる。

これらの方法により本発明の積層体はホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガスケット、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器などの形状に成形できる。

さらに本発明は、カーボネート基を有する含フッ素接着剤(A)と有機材料(D)とを成形温度、つまり成形時の樹脂温度がそれぞれの結晶融点またはガラス転移点を超える温度で同時押出しにより成形することを特徴とする積層成形品の製法に関する。つまり、同時溶融押出しによって、(A)と(D)の接着と、目的の形状への成形とを同時に、かつ連続的に達成できるため、生産性に優れ、かつ接着性能も良好となる点で好ましい。

また、本発明の製法において含フッ素接着剤(A)と有機材料(D)が、いずれも結晶融点またはガラス転移点が270℃以下の熱可塑性樹脂、さらには230℃以下の熱可塑性樹脂から選択されることが、層間接着力が

良好な点で好ましい。

さらに、成形温度、つまり成形時の樹脂温度を300℃以下、さらには280℃以下におさえることが、(A)、(D)間の層間接着力、成形品の外観が良好となる点で好ましい。

低すぎる成形温度(樹脂温度)は、含フッ素接着性材料(A)、有機材料(D)がともに熔融不足となり、(A)、(D)間での接着が充分達成できなかったり、成形体表面の肌荒れなどの外観不良が生じたりする。

またさらに、高すぎる成形温度は、(A)、(D)間での接着不良や、剥離を生じたり、成形体表面や、(A)(D)の界面での発泡の肌荒れ、着色などの外観不良が生じるため好ましくない。

今回さらに本発明者らは、結晶融点230℃以下の含フッ素接着性材料(A)と熱可塑性樹脂(D)とを、それぞれの結晶融点を超え、かつ280℃以下の成形温度で同時熔融押出しにより成形することによって、(A)と(D)の間の強固な層間接着力と優れた外観・品質をあわせもった成形品を、生産性良く製造できることを見いだしたものである。

#### 実施例

つぎに本発明を参考例、実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

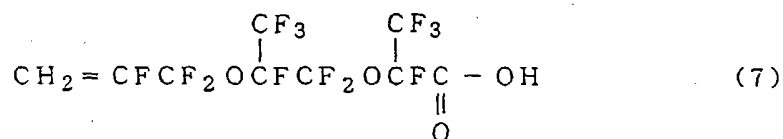
#### 製造例1

(カルボキシル基を有するETFEの合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた6リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水1500mlを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、オク

タフルオロシクロブタン (C-318) 1500 g を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ (9, 9-ジハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノイックアシッド) (式7)



の 3.0 g、パーフルオロ (1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) 5.7 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 35 °C に保った。

攪拌を行ないながら内圧が 9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G となるようあらかじめ混合してえたテトラフルオロエチレン/エチレン (97 : 3 モル%) 混合ガスを圧入した。ついで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 16 g を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

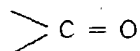
重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、8.5 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した時点で別にあらかじめ混合してえたテトラフルオロエチレン/エチレン (67 : 33 モル%) 混合ガスで 9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレン/エチレン (67 : 33 モル%) 混合ガスの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレン/エチレン混合ガスが約 25 g 消費されるごとに、前記のカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体 (前記式7で示される化合物) の 1.1 g とパーフルオロ (1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペン



テン) の 0.9 g を計 10 回圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレン/エチレンが約 250 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび C-318 を放出した。

えられた重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより 200 g の白色固体 (粉末) をえた。えられた共重合体の組成は  $^{19}\text{F}$ -NMR 分析より、TFE/エチレン/パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン)/(式 7 で示されるカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 64.7/33.1/1.3/0.9 モル% であった。また、赤外スペクトルは  $1780\text{ cm}^{-1}$  に



、 $2800 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $3532\text{ cm}^{-1}$  に -OH 基の特性吸収が観測された。DSC 分析により  $T_m = 220^\circ\text{C}$ 、DTGA 分析 (空気中) により分解開始点  $246^\circ\text{C}$ 、1% 減熱分解温度  $T_d = 330^\circ\text{C}$  であった。高化式フローテスターを用いて直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルを用い  $230^\circ\text{C}$  で予熱 5 分間、荷重  $5\text{ kgf/cm}^2$  でメルトフローレートを測定したところ  $3.2\text{ g/10 min}$  であった。

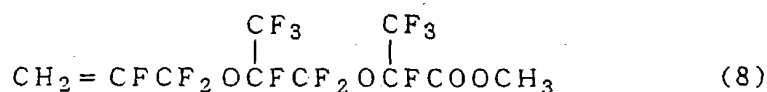
#### 製造例 2

(メチルエステル基を有する E T F E の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水 1500 ml を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、オクタフルオロシクロブタン (C-318) 1500 g を仕

込んだ。

ついで、パーフルオロ（9，9-ジハイドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサ-8-ノネン酸）メチル（式8）



の3.1g、パーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）5.7gを窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を35℃に保った。

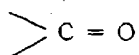
撹拌を行ないながら内圧が9.0 kgf/cm<sup>2</sup>Gとなるようあらかじめ混合してえたテトラフルオロエチレン/エチレン（97：3モル%）混合ガスを圧入した。ついで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液16gを窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、8.5 kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した時点で別にあらかじめ混合してえたテトラフルオロエチレン/エチレン（65：35モル%）混合ガスで9.0 kgf/cm<sup>2</sup>Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレン/エチレン（63：35モル%）混合ガスの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレン/エチレン混合ガスが約22g消費されるごとに、前記のメチルエステル基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式8で示される化合物）1.0gとパーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）の0.9gを計10回圧入して重合を継続し、

重合開始よりテトラフルオロエチレン／エチレンが約 210 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび C-318 を放出した。

えられた重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより 184 g の白色固体（粉末）をえた。えられた共重合体の組成は  $^{19}\text{F}$ -NMR 分析より、TFE／エチレン／パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）／（式 8 で示されるメチルエステル基を有する含フッ素エチレン性単量体）= 64.7 / 33.0 / 1.5 / 0.8 モル％であった。また、赤外スペクトルは  $1780\text{ cm}^{-1}$  に



の特性吸収が観測された。DSC 分析により  $T_m = 215^\circ\text{C}$ 、DTGA 分析（空气中）により分解開始点  $285^\circ\text{C}$ 、1% 減熱分解温度  $T_d = 359^\circ\text{C}$  であった。高化式フローテスターを用いて直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルを用い  $297^\circ\text{C}$  で予熱 5 分間、荷重  $5\text{ kgf/cm}^2$  でメルトフローレートを測定したところ  $60\text{ g/10 min}$  であった。

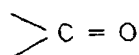
### 製造例 3

（メチルエステル基を有する E T F E の加水分解によるカルボキシル基含有 E T F E の合成）

攪拌機、還流管、温度計を備えた 1 リットルのガラス製丸底フラスコに、製造例 2 でえられた重合体 20 g、メタノール 600 ml を入れて攪拌し、その後 5 モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液 200 ml を加えて攪拌を行ないながら還流状態になるまで加熱し、6 時間

反応させる。反応終了後、常温まで冷却した後、希硫酸で中和し、水洗して、白色の粉末をえた。この粉末を再度反応容器に戻し、アセトン 200 ml、1 モル／リットルの希硫酸 800 ml を加えて攪拌を行ないながら還流状態になるまで加熱し、6 時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却した後、水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより 20 g の白色固体（粉末）をえた。

この重合体の赤外スペクトルより  $1780\text{ cm}^{-1}$  に



、 $2800 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{-OH}$  の特性吸収が観測された。DSC 分析により  $T_m = 216^\circ\text{C}$ 、DTGA 分析（空气中）により分解開始温度  $270^\circ\text{C}$ 、1% 減熱分解温度  $T_d = 330^\circ\text{C}$  であった。高化式フローテスターを用いて直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルを用い、 $230^\circ\text{C}$  で予熱 5 分間、荷重  $5\text{ kgf/cm}^2$  でメルトフローレート測定したところ  $3.5\text{ g/10 min}$  であった。

#### 製造例 4

（官能基を含まない ETFE の合成）

製造例 1 において、パーフルオロ（9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノイックアシッド）（式 7 で示される化合物）を用いないこと以外は、製造例 1 と同様にして合成を行ない官能基を含まない ETFE の白色粉末 166 g をえた。

えられた白色粉末（全量）と純水 180 ml を 500 ml のステンレス製の槽に入れ、28% アンモニア水 14 g

を加え、攪拌を行ないながら 80 °C で 5 時間加熱した。内容物の粉末を取り出し、水洗、乾燥を行ない、粉末 165 g を得た。

製造例 2 と同様にしてえられた E T F E を分析したところ

T F E / エチレン / パーフルオロ ( 1 , 1 , 5 -  
トリハイドロ - 1 - ペンテン ) = 64 . 7 /  
33 . 5 / 1 . 8 モル %

T m = 226 °C

T d = 368 °C ( 空気中 1 % 重量減 )

メルトフローレート = 14 g / 10 min ( 297  
°C、5 kg f / cm<sup>2</sup> 荷重時 )

であった。

#### 製造例 5

( カルボキシル基を有する P V d F の合成 )

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 3 リットル U S U 製オートクレーブに純水 1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 1.5 g を入れ、窒素ガスで充分置換した後真空に保った。

ついでパーフルオロ ( 9 , 9 - ジハイドロ - 2 , 5 -  
ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサー 8 - ノネ  
ノイックアシッド ) ( 式 7 の化合物 ) の 17.8 g、酢酸エチル 3.0 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 60 °C に保った。

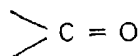
攪拌を行ないながらビニリデンフルオライドガス ( V d F ) を内圧が 30 kg f / cm<sup>2</sup> G となるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム 0.6 g を水 5.0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、 $29 \text{ kg f / cm}^2 \text{ G}$ まで低下した時点でビニリデンフルオライドガスで $30 \text{ kg f / cm}^2 \text{ G}$ まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始より、ビニリデンフルオライドガスが約 $75 \text{ g}$ 消費されるごとに、前記のカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体（式7で示される化合物）の $8.5 \text{ g}$ を計6回（計 $51 \text{ g}$ ）圧入して重合を継続し、重合開始よりビニリデンフルオライドが $450 \text{ g}$ 消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体 $2006 \text{ g}$ をえた。えられた水性分散体中の重合体の濃度 $23.3\%$ 、動的光散乱法で測定した粒子径は $61.5 \text{ nm}$ であった。

また、えられた分散体を凍結により凝析し、析出した重合体を洗浄、乾燥し白色固体 $440 \text{ g}$ をえた。えられた重合体の組成は、 $^{19}\text{F}$ -NMRにより $\text{VdF}$  / （式7で示されるカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体） =  $98.7 / 1.3$ モル%であった。

また、赤外スペクトルは $1775 \text{ cm}^{-1}$ に



、 $2800 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に $-\text{OH}$ の特性吸収が観測された。

DSC分析により、 $T_m = 167^\circ\text{C}$ 、DTGA（空气中）により分解開始点 $251^\circ\text{C}$ 、 $1\%$ 減熱分解温度 $T_d = 317^\circ\text{C}$ であった。DMFを溶媒に用いたGPC分析により、数平均分子量が $154000$ 、重量平均分子量

が 3 1 6 0 0 0 であった。

#### 製造例 6

(カルボキシル基を有する P V d F の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 3 リットル SUS 製オートクレーブに純水 1 5 0 0 m l、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 1. 5 g を入れ、窒素ガスで充分置換した後真空に保った。

ついでパーフルオロ ( 9 , 9 - ジハイドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサー - 8 - ノネノイックアシッド ) ( 式 7 の化合物 ) の 5 1 . 4 g、酢酸エチル 3 . 0 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 6 0 ° C に保った。

攪拌を行ないながらビニリデンフルオリドガス ( V d F ) を内圧が 3 0 k g f / c m <sup>2</sup> G となるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム 0 . 6 g を水 5 . 0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

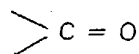
重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、2 9 k g f / c m <sup>2</sup> G まで低下した時点でビニリデンフルオリドガスで 3 0 k g f / c m <sup>2</sup> G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始より、ビニリデンフルオリドガスが約 7 5 g 消費されるごとに、前記のカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体 ( 式 7 で示される化合物 ) の 3 0 g を計 8 回 ( 計 2 4 0 g ) 圧入して重合を継続し、重合開始よりビニリデンフルオリドが 6 0 0 g 消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体 2 4 0 7 g をえた。えら

れた水性分散体中の重合体の濃度 35.1%、動的光散乱法で測定した粒子径は 78.2 nm であった。

また、えられた分散体を凍結により凝析し、析出した重合体を洗浄、乾燥し白色固体 830 g をえた。えられた重合体の組成は、 $^{19}\text{F}$ -NMR により VdF / (式 7 で示されるカルボキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 98.7 / 6.3 モル% であった。

また、赤外スペクトルは  $1775\text{ cm}^{-1}$  に



、 $2800 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$  に -OH の特性吸収が観測された。

DSC 分析により、 $T_m = 164^\circ\text{C}$ 、DTGA (空气中) により分解開始点  $232^\circ\text{C}$ 、1% 減熱分解温度  $T_d = 294^\circ\text{C}$  であった。DMF を溶媒に用いた GPC 分析により、数平均分子量が 183000、重量平均分子量が 419000 であった。

#### 製造例 7

(官能基を含まない PVdF の合成)

製造例 5 と同じ SUS 製オートクレーブに、純水 1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 1.5 g、酢酸エチル 1.5 g を加え、同様に窒素置換後、系内を真空にし、 $60^\circ\text{C}$  に保った。攪拌を行ないながらビニリデンフルオライドガス (VdF) を内圧が  $30\text{ kgf/cm}^2\text{G}$  となるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム 0.6 g を水 5.0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

製造例 5 と同様にして反応に伴ってビニリデンフルオ



ライドを供給し、重合開始よりビニリデンフルオライドが150 g消費された時点で、供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し半透明の水性分散体1640 gをえた。えられた水性分散体中の重合体の濃度は9.4%、粒子径は196 nmであった。

製造例5と同様な処理を行ない、145 gの白色固体をえた。また、えられた白色固体を同様にして分析したところ、

$T_m$  : 173 °C

1%減熱分解温度 : 370 °C (空气中)

GPC分子量 (DMF溶媒) : 数平均分子量 232000

重量平均分子量 457000

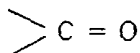
#### 製造例 8

(カルボン酸亜鉛塩を有するPVdFの合成)

製造例6でえたカルボキシ基含有PVdFと酢酸亜鉛を用いて以下のようにしてカルボン酸亜鉛塩を有するPVdFを作製した。

製造例6でえたカルボキシ基含有PVdF 70 gを230 °Cに設定したブラベンダーミキサーに、回転数10 rpmで1分間溶解させた後、酢酸亜鉛 ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) の6.3 gを加え回転数40 rpmで3分間混練した後、混合物を取り出した。亜鉛による中和度をIR分析により以下のようにして測定した。

つまりカルボキシ基が亜鉛の塩となるとIRスペクトルのカルボニル



の吸収が  $1775\text{ cm}^{-1}$  から  $1685\text{ cm}^{-1}$  にシフトす

る。

1685 cm<sup>-1</sup>における吸光度をA<sub>1685</sub>、1775 cm<sup>-1</sup>における吸光度をA<sub>1775</sub>として、式：

$$\text{中和度 (\%)} = \frac{A_{1685}}{A_{1685} + A_{1775}} \times 100$$

に代入して中和度を計算したところ94%であった。

#### 製造例 9

(カルボキシル基含有 E T F E のフィルムの作製)

製造例 1 でえた白色粉末を100 mm φの金型に入れ230℃に設定したプレス機にセットし予熱を40分間行なったのち、79 kgf/cm<sup>2</sup>で30秒間圧縮成形を行ない、厚さ0.5 mmのフィルムをえた。

#### 製造例 10

(メチルエステル基を加水分解してえたカルボキシル基含有 E T F E フィルムの作製)

製造例 3 でえた白色粉末を用いたこと以外は製造例 9 と同様にして厚さ0.5 mmのフィルムをえた。

#### 製造例 11

(官能基を含まない E T F E フィルムの作製)

製造例 4 でえた白色粉末を用いたこと以外は製造例 9 と同様にして厚さ0.5 mmのフィルムをえた。

#### 製造例 12

(ポリアミドフィルムの作製)

ポリアミド(宇部興産(株)製UBEナイロン123020JSX8)を100 mm φの金型に入れ、200℃に設定したプレス機にセットし予熱を30分間行なった後、45 kgf/cm<sup>2</sup>で30秒間圧縮成形を行ない厚

さ 0.5 mm のフィルムをえた。

#### 製造例 13

(カルボキシシル基を有する P V d F フィルムの作製)

製造例 5 でえた白色粉末を 100 mm  $\phi$  の金型に入れ、200  $^{\circ}$ C に設定したプレス機にセットし予熱 30 分間行なった後、45 kgf / cm<sup>2</sup> で 30 秒間圧縮成形を行ない、厚さ 0.5 mm のカルボキシシル基を有する P V d F フィルムを作製した。

#### 製造例 14

(カルボキシシル基を有する P V d F フィルムの作製)

製造例 5 でえた白色粉末にかえて製造例 6 でえたカルボキシシル基を有する P V d F 粉末を用いた以外は製造例 13 と同様にして圧縮成形を行ない、厚さ 0.5 mm のカルボキシシル基を有する P V d F のフィルムを作製した。

#### 製造例 15

(カルボン酸塩を有する P V d F フィルムの作製)

製造例 5 でえた白色粉末にかえて製造例 7 でえたカルボン酸の亜鉛塩を有する P V d F を用いた以外は、製造例 13 と同様にして圧縮成形を行ない、厚さ 0.5 mm のカルボン酸塩を有する P V d F フィルムを作製した。

#### 製造例 16

(官能基を有さない P V d F フィルムの作製)

製造例 5 でえた白色粉末にかえて、製造例 8 でえた P V d F 粉末を用いた以外は製造例 13 と同様にして圧縮成形を行ない、厚さ 0.5 mm の官能基を有さない P V d F フィルムを作製した。

#### 実施例 1

(カルボキシシル基含有 E T F E フィルムとポリアミドフ

ィルムの接着性)

(剥離試験用の試験片の作製)

図1に、剥離試験用試験片をうるために作製した積層体の作製方法を説明するための模式図を示す。図1に示すように製造例9でえたカルボキシル基含有E T F Eフィルム1と製造例12でえたポリアミドフィルム2を重ね、その間に端から幅a (10 mm) (図2に示す)の部分に厚さ0.1 mmのスペーサー(アルミ箔)3をはさみ、100 mm  $\phi$ の金型に入れ、230 °Cに設定したプレス機にセットし、予熱を20分間行なったのち45 kgf / cm<sup>2</sup>で30秒間加圧し、積層体をえた。えられた積層体の概略上面図を図2に示す。えられた積層体を幅b (25 mm)に切断しスペーサーをとりはずし剥離試験用の試験片とした。なお、図2中、4はスペーサー部である。

(剥離試験)

図3に剥離試験に供する試験片の概略斜視図を示す。前記試験片を用い、J I S K 6 8 5 4 - 1 9 7 7のT型剥離試験方法にもとづき、オリエンテック(株)製テンシロン万能試験機を用い、室温下、クロスヘッドスピード50 mm / minで剥離強度を測定した。測定は最大剥離強度(kgf / 25 mm)と積分平均剥離強度(kgf / 25 mm)を示した。結果を表1に示す。なお、図3中、1はカルボキシル基含有E T F Eフィルム、2はポリアミドフィルムである。

## 実施例2

(メチルエステル基を加水分解してえたカルボキシル基含有E T F Eフィルムとポリアミドフィルムの接着性)

(剥離試験用の試験片の作製)

製造例 9 でえたフィルムにかえて、製造例 10 でえたカルボキシル基含有 E T F E フィルムを用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製して剥離試験を行なった。

(剥離試験)

実施例 1 と同様に T 型剥離試験を行なった。しかし、剥離に至る前に E T F E フィルム側が切断した。結果を表 1 に示す。測定結果としては最大剥離強度 (kgf / 25 mm) を示したが、実際の剥離は、その強度以上でしかおこりえない。

比較例 1

(官能基を含まない E T F E フィルムとポリアミドフィルムの接着性)

製造例 9 でえたフィルムにかえて製造例 11 でえた官能基を有さない E T F E フィルムを用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製して T 型剥離試験を行なった。全く接着を示さず、自然剥離した。

表 1

|                          | 実施例 1 | 実施例 2   | 比較例 1  |
|--------------------------|-------|---------|--------|
| 含フッ素接着剤の種類               | 製造例 9 | 製造例 10  | 製造例 11 |
| 最大剥離強度<br>(kgf / 25mm)   | 4.2   | 7.1     | 0      |
| 積分平均剥離強度<br>(kgf / 25mm) | 3.1   | フィルムが破断 | 0      |

実施例 3 ~ 5

(カルボキシル基含有 P V d F フィルムと金属との接着性試験)

金属板として、厚さ 0.5 mm の脱脂した純アルミニウム板を用いて、カルボキシル基を有する P V d F フィルム（製造例 13 ~ 15 のフィルム）との接着性試験を以下のように行なった。結果を表 2 に示す。

（剥離試験用の試験片の作製）

図 4 に剥離試験用の試験片をうるために作製した積層体の概略斜視図を示す。図 4 に示すように、製造例 13 ~ 15 でえた官能基含有 P V d F フィルムを接着剤層 5 として、厚さ 0.1 mm のスペーサー（アルミ箔）6 を 2 枚の金属板 7 の間にはさみ、200 °C に設定したプレス機にセットし、予熱（20 分間）したのち、5.0 kg / cm<sup>2</sup> で 1 分間加圧して、長さ c（150 mm）、幅 d（70 mm）の積層体をえた。

えられた積層体の接着剤層 5 の層の厚さはいずれも 0.1 mm であった。さらに積層体を幅 d（25 mm）に切断し、一方の端から距離 e（100 mm）のところではスペーサー部分を T 型に曲げ、剥離試験用の試験片とした。図 5 にえられた剥離試験用の試験片の概略斜視図で示す。図 5 中、5 は接着剤層で 7 は金属板である。

（剥離試験）

J I S K 6 8 5 4 - 1 9 7 7 の T 型剥離試験方法に基づき、オリエンテック（株）製テンシロン万能試験機を用い、室温下、クロスヘッドスピード 50 mm / min で測定した。測定は積分平均で求めた接着強度（kg f / 25 mm）を示した。結果を表 2 に示す。

比較例 2

（官能基を含まない P V d F フィルムと金属との接着性試験）

製造例 13 のカルボキシル基を有する P V d F フィルムにかえて製造例 16 でえた官能基を含まない P V d F フィルムを用いたこと以外は実施例 3 と同様にして試験片の作製および剥離試験を行なった。結果を表 2 に示す。

表 2

|                        | 実施例 3  | 実施例 4  | 実施例 5  | 比較例 2  |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 含フッ素接着剤の種類             | 製造例 13 | 製造例 14 | 製造例 15 | 製造例 16 |
| 積分平均剥離強度<br>(kgf/25mm) | 3.2    | 4.0    | 2.3    | 0      |

## 比較例 3

(カルボキシル基を有する E T F E フィルムとポリアミドとの接着性試験)

製造例 9 でえたカルボキシル基含有 E T F E フィルムと製造例 12 でえたポリアミドフィルムとを、285℃に設定したプレス機にセットして試験片を作製した以外は、実施例 1 と同様にして試験片の作製、T 型剥離試験を行なった。

ポリアミドと上記 E T F E の界面は部分的には接着したが、発泡、部分剥離が生じ、積分平均剥離強度で 0.8 kgf/25mm であった。

## 製造例 17

(カルボキシル基を有する高融点の E T F E の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水 1500 ml を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R

— 1 1 4 ) 1 5 0 0 g を仕込んだ。

ついで、パーフルオロー ( 9 , 9 - ジハイドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサ - 8 - ノネノイックアシッド ) ( 式 7 の化合物 ) 4 . 9 g を、窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 3 5 ° C に保った。

攪拌を行ないながら内圧が 9 . 0 k g f / c m <sup>2</sup> G となるようあらかじめ混合してえたテトラフルオロエチレン / エチレン ( 8 2 : 1 8 モル % ) 混合ガスを圧入した。ついで、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネートの 5 0 % メタノール溶液 1 2 g を、窒素を用いて圧入して反応を開始した。

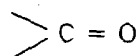
重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、8 . 5 k g f / c m <sup>2</sup> G まで低下した時点で、別にあらかじめ混合してえたテトラフルオロエチレン / エチレン ( 5 2 : 4 8 モル % ) 混合ガスで 9 . 0 k g f / c m <sup>2</sup> G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレン / エチレン ( 5 2 : 4 8 モル % ) 混合ガスの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレン / エチレン混合ガスが約 1 5 g 消費されるごとに、前記のカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体 ( 前記式 7 で示される化合物 ) 0 . 9 g を計 1 0 回圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレン / エチレンが約 1 5 0 g 消費された時点で供給を止めてオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび R - 1 1 4 を放出した。

えられた重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより 1 6 2 g の白色固体 ( 粉末 ) をえた。えられた共重合体の組成は <sup>19</sup>F - N M R 分析



より、T F E / エチレン / (式 7 で示されるカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 51.5 / 47.5 / 1.0 モル% であった。また、赤外スペクトルは  $1780\text{ cm}^{-1}$  に



、 $2800 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $3532\text{ cm}^{-1}$  に -OH 基の特性吸収が観測された。DSC 分析により  $T_m = 272^\circ\text{C}$ 、DTGA 分析 (空気中) により分解開始点  $274^\circ\text{C}$ 、1% 減熱分解温度  $T_d = 313^\circ\text{C}$  であった。高化式フローテスターを用いて直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルを用い、 $300^\circ\text{C}$  で予熱 5 分間、荷重  $5\text{ kgf/cm}^2$  でメルトフローレート測定したところ  $33.8\text{ g/10 min}$  であった。

#### 製造例 18

(カルボキシル基を有する高融点の E T F E フィルムの作製)

製造例 17 でえた白色粉末を用い、 $278^\circ\text{C}$  に設定したプレス機にセットした以外は、製造例 9 と同様にして圧縮成形を行なって厚さ 0.5 mm のフィルムをえた。

#### 比較例 4

(カルボキシル基を有する高融点の E T F E フィルムとポリアミドとの接着性試験)

製造例 9 でえたフィルムにかえて製造例 18 でえたカルボキシル基を有する高融点の E T F E フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして試験片を作製して T 型剥離試験を行なった。全く接着性を示さず自然剥離した。

#### 比較例 5

(カルボキシル基を有する高融点 E T F E フィルムとポリアミドとの接着性試験)

製造例 9 でえたフィルムにかえて製造例 1 8 でえたカルボキシル基を有する高融点の E T F E フィルムを用いた以外は、比較例 3 と同様に試験片を作製して T 型剥離試験を行なった。ポリアミドと上記 E T F E との界面においては、両者は部分的には接着したが発泡、部分剥離が生じ、積分平均剥離強度で  $0.5 \text{ kg f} / 25 \text{ mm}$  であった。

#### 製造例 1 9

(カルボキシル基を有する E T F E のペレット作製)

製造例 1 と同様の方法で合成したポリマーの粉末を 2 軸押出機 (東洋精機 (株) 製のラボプラストミル) に投入し  $230 \sim 240^\circ\text{C}$  で押出しを行ない、ペレットを作製した。

#### 製造例 2 0

(官能基を含まない E T F E ペレットの作製)

製造例 1 のポリマー粉末にかえて製造例 4 でえた官能基を含まない E T F E の粉末を用いた以外は製造例 1 9 と同様にしてペレットをえた。

#### 実施例 6

(カルボキシル基を有する E T F E とポリアミドとの多層テープの作製)

ポリアミドのペレット (製造例 1 2 と同じもの) と製造例 1 9 でえたカルボキシル基を有する E T F E のペレットを用いて、外層にポリアミド、内層に E T F E を配した外径約  $8 \text{ mm}$ 、内径約  $6 \text{ mm}$  の多層チューブ (2 層) を、マルチマニホールドダイを備えた 2 種 2 層の同時押

製 1

出により表 3 に示す条件で成形した。えられた多層チューブを用いて接着性と内層表面の外観を測定した。

表 3

|                     |              | 実施例 6          | 比較例 6   | 比較例 7   |
|---------------------|--------------|----------------|---------|---------|
| 内層の樹脂               |              | 製造例 19         | 製造例 20  | 製造例 19  |
| 外層の樹脂               |              | ポリアミド (製造例 12) |         |         |
| 内層                  | シリンダー温度 (°C) | 260~261        | 260~261 | 285~295 |
|                     | 樹脂温度 (°C)    | 274            | 275     | 315     |
| 外層                  | シリンダー温度 (°C) | 210~235        | 210~235 | 210~235 |
|                     | 樹脂温度 (°C)    | 243            | 243     | 245     |
| 外層ダイ温度 (°C)         |              | 260            | 260     | 260     |
| チューブ引き取り速度<br>(m/分) |              | 9.5            | 9.5     | 9.5     |

( 接 着 性 試 験 )

チューブから 5 mm 幅のテストピースを切り取り、テンシロン万能試験機にて、50 mm/min の速度で 180 度剥離試験を行ない、層間の最大接着強度を測定した。

( 内 層 表 面 の 外 観 )

えられた多層チューブの内層表面および内層と外層との界面を目視にて観察し、平滑な内壁表面、接着界面がえられたものを「○」とした。

結果を表 4 に示す。

比較例 6

製造例 19 でえたペレットにかえて製造例 20 でえたペレットを用いて多層チューブを成形した以外は実施例 6 と同様にして表 3 に示す条件でチューブの作製および

試験を行なった。試験結果を表 4 に示す。

#### 比較例 7

成形条件（樹脂温度、シリンダー温度など）を表 3 に示す通りに変更した以外は、実施例 6 と同様にしてチューブの作製および試験を行なった。試験結果を表 4 に示す。

表 4

|            |           | 実施例 6         | 比較例 6  | 比較例 7                |
|------------|-----------|---------------|--------|----------------------|
| 外層の樹脂      |           | 製造例 19        | 製造例 20 | 製造例 19               |
| 内層の樹脂      |           | ポリアミド（製造例 12） |        |                      |
| チューブ<br>形状 | 外径（mm）    | 7.9           | 8.0    | 8.0                  |
|            | 内層の厚さ（mm） | 0.18          | 0.19   | 0.20                 |
|            | 外層の厚さ（mm） | 0.77          | 0.76   | 0.80                 |
| 接着強度（N/cm） |           | 15.4          | 4.2    | 6.0                  |
| 内層表面の外観    |           | ○             | ○      | ×<br>（発泡、部分<br>剥離有り） |

#### 産業上の利用可能性

本発明の含フッ素接着剤は、耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、非粘着性、防汚性、さらには成形加工性、接着加工性に優れ、とくに熔融接着加工時に金属やガラス、フッ素系以外の熱可塑性樹脂などの基材に対し直接強固な接着性を示し、接着性フィルム、積層体さらには積層チューブに好適に使用しうる。

## 請求の範囲

1. (a) カルボキシ基、カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b) 該(a)成分と共重合可能な前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうちの少なくとも1種の単量体70～99.95モル%

とを共重合してえられる含フッ素エチレン性重合体であって、結晶融点またはガラス転移点が270℃以下である官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)からなる含フッ素接着剤。

2. 前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：



(式中、XおよびX<sup>1</sup>は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、Yは水素原子、NH<sub>4</sub>、もしくはI、II、III、IVa、VII族元素から選ばれる金属原子、R<sub>f</sub>は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の単量体である請求の範囲第1項記載の含フッ素接着剤。

3. 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオ

ロエチレン 40～80 モル%とエチレン 20～60 モル%とこれらの単量体と共重合可能な他の単量体 0～15 モル%との単量体混合物である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の含フッ素接着剤。

4. 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) がフッ化ビニリデンである請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の含フッ素接着剤。

5. 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) が、フッ化ビニリデン 70～99 モル%とテトラフルオロエチレン 1～30 モル%との単量体混合物、フッ化ビニリデン 50～99 モル%とテトラフルオロエチレン 0～30 モル%とクロトリフルオロエチレン 1～20 モル%との単量体混合物またはフッ化ビニリデン 60～99 モル%とテトラフルオロエチレン 0～30 モル%とヘキサフルオロプロピレン 1～10 モル%との単量体混合物である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の含フッ素接着剤。

6. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の含フッ素接着剤を溶融成形してえられる成形体。

7. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の含フッ素接着剤を溶融成形してえられる含フッ素接着性フィルム。

8. (A-2) 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の含フッ素接着剤からなる層と

(C-1) 無機材料からなる層

とからなる積層体。

9. (A-3) 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の含フッ素接着剤からなる層と

(D-1) 有機材料からなる層

とからなる積層体。

10. 無機材料 (C-1) が金属系材料である請求の範囲第 8 項記載の積層体。

11. 無機材料 (C-1) が非金属系無機材料である請求の範囲第 8 項記載の積層体。

12. 無機材料 (C-1) がガラス系材料である請求の範囲第 11 項記載の積層体。

13. 有機材料 (D-1) が非フッ素系ポリマーである請求の範囲第 9 項記載の積層体。

14. 有機材料 (D-1) が熱可塑性樹脂である請求の範囲第 13 項記載の積層体。

15. 有機材料 (D-1) がポリアミドである請求の範囲第 14 項記載の積層体。

16. 請求の範囲第 14 項記載の積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブ。

17. 請求の範囲第 15 項記載の積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブ。

1/4

FIG. 1

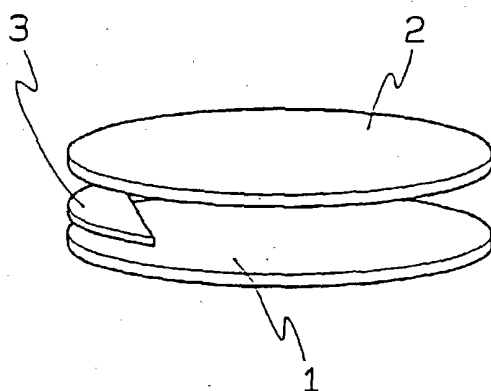


FIG. 2

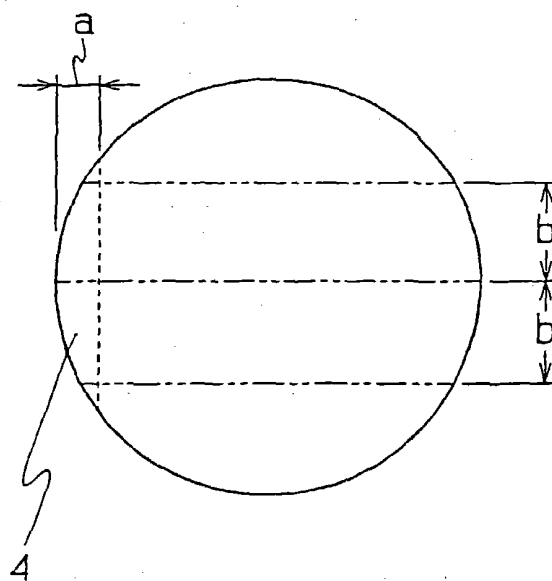




FIG. 3

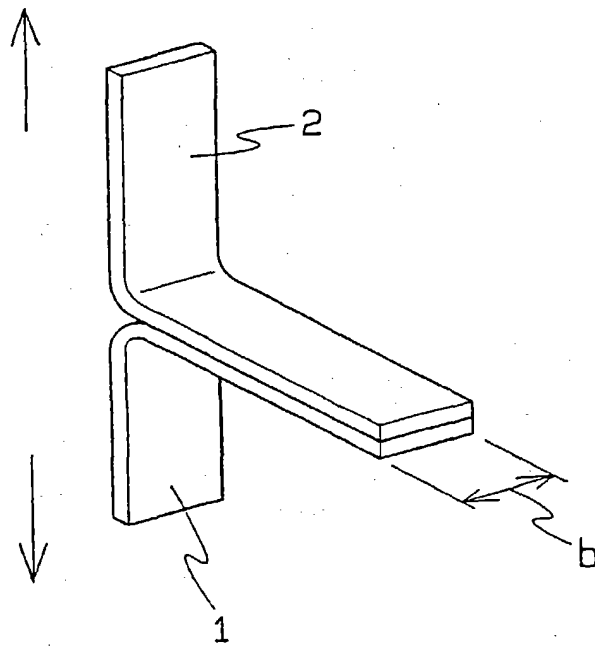


FIG. 4

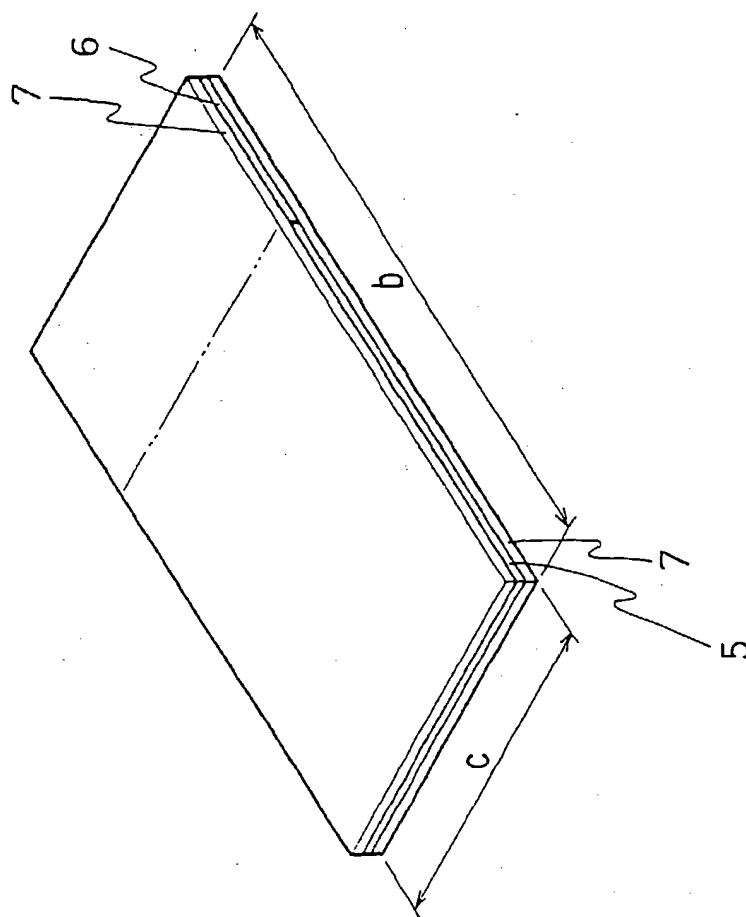
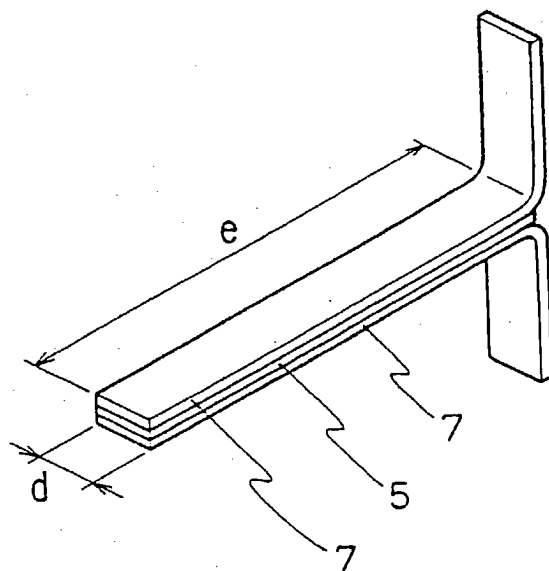


FIG. 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02469

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>Int.Cl. <sup>6</sup> C09J127/12, B32B27/00, C08J5/12   |   |  |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| B. FIELDS SEARCHED  |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. <sup>6</sup> C09J127/12, B32B27/00, C08J5/12   |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| A   | WO, 95/33782, A1 (Daikin Industries, Ltd.),<br>14 December, 1995 (14. 12. 95),<br>Claims  | 1-17   |
| A   | JP, 5-261856, A (Nippon Carbide Industries<br>Co., Inc.),<br>12 October, 1993 (12. 10. 93),<br>Claims ; page 2, right column, lines 23 to 26 ;<br>page 4, right column, lines 22 to 32 (Family: none) | 1-17   |
| A   | JP, 3-213336, A (Mitsubishi Petrochemical<br>Co., Ltd.),<br>18 September, 1991 (18. 09. 91),<br>Claims (Family: none)   | 1-17   |
| A   | JP, 7-228848, A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>29 August, 1995 (29. 08. 95),<br>Claims ; page 2, right column, line 26 to page 3, left<br>column, line 2 (Family: none)                                  | 1-17   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>1 September, 1998 (01. 09. 98)   |   | Date of mailing of the international search report<br>8 September, 1998 (08. 09. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  |   | Authorized officer   |
| Facsimile No.   |   | Telephone No.  |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02469

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP, 9-157578, A (Daikin Industries, Ltd.),<br>17 June, 1997 (17. 06. 97),<br>Claims & WO, 9721776, A1 | 1-17                  |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02469

|   |   |                     |
|---|---|---------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))   |   |                     |
| Int. Cl. <sup>8</sup> C09J127/12, B32B27/00, C08J5/12   |   |                     |
| B. 調査を行った分野   |   |                     |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  |   |                     |
| Int. Cl. <sup>8</sup> C09J127/12, B32B27/00, C08J5/12   |   |                     |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  |   |                     |
| 日本国実用新案公報 1926-1998年<br>日本国公開実用新案公報 1971-1998年<br>日本国登録実用新案公報 1994-1998年  |   |                     |
| 国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)   |   |                     |
| C. 関連すると認められる文献   |   |                     |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号    |
| A   | WO, 95/33782, A1 (ダイキン工業株式会社)<br>14. 12月. 1995 (14. 12. 95),<br>特許請求の範囲   | 1-17                |
| A   | JP, 5-261856, A (日本カーバイド工業株式会社)<br>12. 10月. 1993 (12. 10. 93),<br>特許請求の範囲, 第2頁右欄23-26行, 第4頁右欄22-32<br>行 (ファミリーなし) | 1-17                |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |   |                     |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |   |                     |
| 国際調査を完了した日  | 01. 09. 98  | 国際調査報告の発送日 08.09.98 |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>E 本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号   | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>原 賢一<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457   | 4 J 9062            |

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

| C (続き). 関連すると認められる文献 |   |                  |
|----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                    | J P, 3-213336, A (三菱油化株式会社)<br>18. 9月. 1991 (18. 09. 91),<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                      | 1-17             |
| A                    | J P, 7-228848, A (旭硝子株式会社)<br>29. 8月. 1995 (29. 08. 95),<br>特許請求の範囲, 第2頁右欄26行-第3頁左欄2行 (ファミリー<br>なし) | 1-17             |
| A                    | J P, 9-157578, A (ダイキン工業株式会社)<br>17. 6月. 1997 (17. 06. 97),<br>特許請求の範囲&WO9721776, A1                | 1-17             |